

ELEKTROCHEMISCHE INTERCALATION

VON GRAPHIT, KOHLENSTOFFASERN UND POLYACETYLEN

Helmut Möhwald

*Less
München
1984*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554009_0010

ELEKTROCHEMISCHE INTERCALATION

VON GRAPHIT, KOHLENSTOFFASERN UND POLYACETYLEN

Dissertation der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Vorgelegt von

Helmut Möhwald

München, den 25.9.84

1. Berichterstatter: Prof. Dr. J.J. Nickl

2. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Weiss

Tag der mündlichen Prüfung: 20.12.1984

Danksagung

- Herrn Prof. Dr. Nickl, Institut für Anorganische Chemie der Universität München - Außenstelle Labor für Festkörperchemie, für die Überlassung einer Assistentenstelle. Ferner ganz besonders für die Tatsache, daß ich bei ihm genau so viele Freiheitsgrade hatte, wie ich zur vollen wissenschaftlichen Entfaltung brauchte.
- Herrn Prof. Dr. Fritz, Leiter des Lehrstuhls II am Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität München, für seine große Bereitschaft, mich als Gast an seinem Lehrstuhl aufgenommen zu haben und ich dadurch die hervorragende elektrochemische Ausstattung uneingeschränkt mitbenützen konnte. Des weiteren für die finanzielle Unterstützung bei der Teilnahme der Tagung "International Meeting on Lithium Batteries" in Rom 1982.
- Herrn Priv.-Doz. Dr. Besenhard, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, für die ausgezeichnete Betreuung während meines Gastaufenthalts am Lehrstuhl II sowie für viele wissenschaftlichen Diskussionen und Anregungen.
- Herrn Dr. A. Lurf, Zentralinstitut für Tieftemperaturforschung der Bayerischen Akademie der Wissenschaften in Garching, für die fruchtbare Zusammenarbeit bei der elektrochemischen Intercalation von TaS_2 -Einkristallen.
- Herrn Dipl.-Physiker W. Biberacher für die hervorragende Zusammenarbeit bei der Anwendung seines hochauflösenden Dilatometers für elektrochemische Intercalationen.
- Herrn Prof. H.-F. Klein, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München (jetzt Technische Universität Darmstadt), sowie seinen Mitarbeitern J. Groth, I. Kain und H. Witty für die Zubereitung und Bereitstellung von Reaktionslösungen zur chemischen Intercalation von Lithium in Graphitfasern.

Abkürzungen

AE	Arbeitselektrode
AN	Acetonitril
CV	Cyclovoltammogramm(e)
DME	Dimethoxyethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Desoxyribonucleinacid
E	Elektrochemisches Potential
GE	Gegenelektrode
GF	Graphitfluorid
GIV	Graphit-Intercalationsverbindung(en)
GO	Graphitoxid
HMPT	Hexamethylphosphorsäuretriamid
HOPG	Highly Oriented Pyrolytic Graphite
HV	Hochvakuum (i.a. 10^{-6} bar)
I	Elektrischer Strom
i	Stromdichte = Strom/AE-Fläche
"i"	"Stromdichte" = Strom/AE-Masse
IV	Intercalationsverbindung(en)
LM	Lösungsmittel
LS	Leitsalz
NM	Nitromethan
OCV	Open Circuit Voltage
PA	Polyacetylen
PAN	Polyacrylnitril
PC	Propylencarbonat
PEO	Polyethylenoxid
PIV	Polyacetylen-Intercalationsverbindung(en)
RE	Referenzelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur

SCE	Saturated Calomel Electrode
solv	Solvens
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy
TEM	Transmission Electron Microscopy
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylensulfon (=Sulfolan)
W	Wirt bzw. Wirtsgitter
WW	Wechselwirkung

Inhaltsverzeichnis

0.	<u>Zusammenfassung</u>	1
1.	<u>Einleitung und Übersicht</u>	4
	- Definition der Intercalation	4
	- Definition der elektrochemischen Intercalation	5
	- Struktur des Graphits	6
	- Graphit-Intercalationsverbindungen (GIV)	10
2.	<u>Solvatisierte Graphitsalze</u>	15
	-Elektrochemische Intercalation in aprotischen Elektrolyten	
2.1	Allgemeines	15
2.2	Ternäre Kationen-GIV des Typs $M^+(solv)_yC_n^-$	15
2.2.1	Einleitung	15
2.2.2	Ergebnisse und Diskussion	19
	- Elektrochemische Ermittlung der Stöchiometrien und der Grenzzusammensetzung	19
	- Stabilität der ternären GIV $M^+(solv)_yC_n^-$	23
	- Schichtabstände in den $M^+(DMSO)_yC_n^-$ -GIV und strukturelle Überlegungen	25
	- Elektrische Leitfähigkeit	29
2.3	Ternäre Anionen-GIV des Typs $C_n^+(solv)_yX^-$	36
2.3.1	Einleitung	36
2.3.2	Ergebnisse und Diskussion	37
	- Zusammensetzung und Stabilität der ternären GIV $C_n^+(solv)_yX^-$	37
	- Schichtabstände in $C_n^+(PC)_yX^-$ und strukturelle Überlegungen	37
	- Elektrische Leitfähigkeit	41

3.	<u>Unsolvatisierte Graphitsalze</u>	43
	-Elektrochemische Intercalation in SO_2ClF -Elektrolyten	
3.1	Einleitung	43
3.2	Ergebnisse und Diskussion	44
	- Zuordnung Stöchiometrie/Gewichtszunahme	44
	- Röntgen-Untersuchung	52
	- Galvanostatische Titration in SO_2ClF -Elektrolyten	56
	- Elektrische Leitfähigkeit	61
	- Galvanostatische Titration in organischen Elektrolyten	66
	- Gepulste galvanostatische Oxidation	70
	- Vergleich Graphit/ AsF_5 und Graphit/ AsF_6^- ...	74
4.	<u>Graphit/H_2SO_4-System</u>	82
4.1	Einleitung	82
4.2	Ergebnisse und Diskussion	84
	- Galvanostatische Oxidation	84
	- In situ Röntgendiffraktometrie-Galvanostatik	88
	- In situ Dilatometrie-Galvanostatik	97
	- In situ Röntgendiffraktometrie-Cyclovoltammetrie	103
	- In situ Dilatometrie-Cyclovoltammetrie	109
	- Hochauflösende Cyclovoltammetrie	113
	- Gepulste galvanostatische Oxidation	120
	- Oxidation in verdünnter H_2SO_4	126
5.	<u>Kohlenstoff-Fasern</u>	136
5.1	Einleitung	136
5.2	Faserherstellung und Struktur	138
5.3	Ergebnisse und Diskussion	141
	- Elektrochemische Reaktivität von HM-Kohlen- stofffasern in 96%iger Schwefelsäure	141

- Korrelation zwischen E-Modul und Schwellen-Potential bzw. -Peak	153
- Korrelation zwischen E-Modul und Ladungsausbeute bei galvanostatischer Titration von GIV verschiedener C-Fasern	154
- Korrelation zwischen E-Modul und elektronischer Leitfähigkeit von GIV verschiedener C-Fasern	156
- Korrelation zwischen elektrochemischen und weiteren strukturellen Parametern	160
6. <u>Polyacetylen</u>	163
6.1 Einleitung	163
6.2 Übersicht	164
6.3 Allgemeines	166
- Struktur und Morphologie von PA-Filmen	166
- "Dotierung" von PA - Analogie zur Graphit-Intercalation	168
- Elektrische Leitfähigkeit von intercalierten ("dotierten") PA-Filmen	171
- PA als Batterieelektroden-Material	175
6.4 Ergebnisse und Diskussion	176
- Zyklisierverhalten von PA in LiClO_4/PC	176
- Zyklisierung von PA in $\text{LiClO}_4/\text{DME}$	181
- Reduktion und Oxidation von PA in $\text{LiClO}_4/\text{DMSO}$	182
7. <u>Experimentelles</u>	187
7.1 Kohlenstoffe, Elektrolyte und elektrochemische Zelle	187
- Kohlenstoffe	187
- Elektrolyte	188
- Elektrochemische Zelle	189

7.2	Elektrochemische Methoden	190
	- Cyclovoltammetrie (CV)	190
	- Galvanostatik	192
	- Gepulste Galvanostatik	194
7.3	Weitere Meßmethoden	195
	- Leitfähigkeits-Messung	195
	- Röntgen-Untersuchung	197
	- In situ Röntgen-CV und Röntgen-Galvanostatik	197
	- In situ Messung Dilatometrie-CV und Dilatometrie-Galvanostatik	198
8.	<u>Literatur-Verzeichnis</u>	200

0. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit ist ein grundlagenorientierter aber auch technisch nutzbarer Beitrag zur elektrochemischen Intercalation von elektronisch leitenden Kohlenstoffmaterialien in aprotischen und sauren Elektrolyten.

Es wird gezeigt, daß die bekannten Vorzüge der Elektrochemie:

- ständige Reaktionskontrolle
- Reaktionsumsatz und -geschwindigkeit beliebig variierbar
- keine Zersetzungsprodukte eines chemischen Oxidations- oder Reduktionsmittels
- thermodynamische und kinetische Daten durch Messung von Potential, Strom und Zeit

für diese Intercalationsverbindungen und -reaktionen voll zum Tragen kommen.

Durch Kombination elektrochemischer Methoden wie Cyclovoltammetrie, Galvanostatik und gepulste Galvanostatik mit Röntgendiffraktometrie, Dilatometrie und Messung der elektrischen Leitfähigkeit wurde gefunden:

- Kathodische Graphitreduktion in Dimethylsulfoxid(=DMSO)-Elektrolyten liefert "echte" Graphitsalze des Typs $M^+(DMSO)_yC_{24}^-$ ($M^+ = Na^+, K^+, Rb^+, NMe_4^+$). Die Intercalationsschichtdicke dieser solvatisierten (ternären) Kationen-Graphitintercalationsverbindungen(=GIV) beträgt 1160-1250 pm. Dies stimmt ausgezeichnet mit der Kantenlänge eines regulären Oktaeders der Zusammensetzung $M^+(DMSO)_6$ überein. Die elektrische Leitfähigkeit solcher Graphitsalze ist um ca. den Faktor 25 besser als diejenige des Ausgangsprodukts.
- Anodische Graphitoxidation in Propylencarbonat(=PC)-Elektrolyten ergibt ebenfalls solvatisierte (ternäre) Graphitsalze. Pro Anion werden aber nur 4 PC-Moleküle mitintercaliert (tetraedrische Koordination). Die Grenzzusammensetzung ist wiederum annähernd ein C_{24} -Salz der allgemeinen Zusammensetzung $C_{24}^+(PC)_yX^-$ ($X^- = BF_4^-, PF_6^-, AsF_6^-, SbF_6^-$).
- Auch in SO_2ClF -Elektrolyten ist eine anodische Intercalation von PF_6^- - und AsF_6^- -Anionen in das Graphit-Wirtsgitter mög-

lich. Gravimetrie und Röntgenuntersuchung stehen in Übereinstimmung mit einer unsolvatisierten (binären) GIV des Typs $C_{12n}MF_6$ ($n = 1, 2, \dots$ Stufe). Elektrochemische Analytik zeigt, daß aber kein C_{12}^+ -Salz vorliegt, sondern bestenfalls ein ionischer Oxidationsgrad von C_{18}^+ . Dies steht im Gegensatz zu der Behauptung von Bartlett et al., daß auf chemischem Wege in diesem Lösungsmittel C_8^+ -Salze entstehen.

Hochauflösende in situ Messungen Elektrochemie-Röntgendiffraktometrie und Elektrochemie-Dilatometrie im Graphit/ H_2SO_4 -System führten zur vollständigen Aufklärung der Potentialkurve und des Cyclovoltammogramms(=CV):

- "Waagrechte" Potentialbereiche bei der Galvanostatik und Strompeaks im CV entsprechen mehrphasigen (i.a. zweistufigen) GIV und "senkrechte" Potentialabschnitte bzw. minimaler (linearer) Stromfluß im CV einphasigen (einstufigen) Inter-calationsverbindungen. Einphasige GIV liegen jedoch erst ab Stufen ≤ 4 vor und besitzen eine Phasenbreite - z.B. ca. C_{27}^+ bis ca. C_{21}^+ für die 1.Stufe. Bei Stufen ≥ 2 sind ferner zwei Anionen-Packungsdichten möglich, was sowohl in der Potentialkurve als auch im CV erkennbar ist. Bei Überoxidation der 1.Stufe erfolgt eine reversible Schichtkontraktion; ähnliches findet sich auch im $TaS_2/K^+(H_2O)$ -System.
- In verdünnter Schwefelsäure ist nur bis zu einem H_2O -Gehalt von ca. 20 Gew.% eine 1.Stufe-GIV möglich. In 70%iger H_2SO_4 erfolgt die elektrochemische Intercalation überraschenderweise oszillierend.

Hochmodul(=HM)-Kohlenstofffasern lassen sich ebenfalls in H_2SO_4 conc. elektrochemisch intercalieren, wobei festgestellt wurde:

- Bei der erstmaligen Intercalation werden nur Stufen ≤ 2 erhalten. Die experimentelle Bestimmung elektrochemischer, elektronischer und struktureller Parameter ergibt eine eindeutige Korrelation mit dem E-Modul. Durch Aufnahme eines CV's ist es damit möglich, die Faser gleichzeitig mechanisch zu charakterisieren.

Verwendung von Polyacetylen (=PA) als Wirtsgitter-Elektrode hat bestätigt, daß dieses Polymermaterial in ähnlicher Weise wie der Graphit intercaliert werden kann. Im Gegensatz zu MacDiarmid und Heeger wurde jedoch gefunden:

- In PC-Elektrolyten ist die Anionen-Zyklisierbarkeit mit PA äußerst begrenzt und eine Li^+ -Intercalation findet nicht statt - eine solche ist aber in DMSO-Elektrolyten möglich. Die propagierte wiederaufladbare All-Polymer-Batterie auf PA-Basis erscheint wenig aussichtsreich.

1. Einleitung und Übersicht

Graphit-Intercalationsverbindungen (GIV) oder -Einlagerungsverbindungen sind zwar nicht, wie kürzlich falsch in einer Übersichtsarbeit (1) behauptet wurde, schon seit mehr als 3000 Jahren bekannt, wohl aber ist das Phänomen der Intercalation wahrscheinlich so alt, wie das chinesische Porzellan (2).

Obschon bis heute mehrere hundert Intercalationsverbindungen von den verschiedensten Ausgangsmaterialien (z.B. Silikate, Übergangsmetalldichalkogenide, -oxide, Graphit) charakterisiert sind und diese z.T. auch bereits technisch verwertet werden (z.B. in Lithium-Batterien), zählen sie in der Chemie immer noch eher zu den exotischen Verbindungen.

Hinzu kommt, daß der Begriff Intercalation oft in unterschiedlicher und mißverständlicher Weise verwendet wird - so bezeichnen Biochemiker die Komplexierung planarer Moleküle durch die DNA-Spirale ebenfalls als Intercalation (3) oder Übergangsmetallcarbide und -nitride werden zu den Einlagerungsverbindungen gezählt (4).

Es erscheint mir daher notwendig, zunächst genau zu definieren, was in dieser Arbeit unter Intercalation verstanden wird.

Definition der Intercalation

Intercalation sei die Aufnahme einer Gastspezies in ein Wirtsgitter ohne Zerstörung des Bauprinzips der Wirtssubstanz. Das Wirtsgitter kann dabei Kanäle, Ebenen und Käfige aufweisen, in denen die Gäste in 1-, 2- oder 3-dimensionaler Anordnung eingelagert werden. Im Idealfall ist die Intercalation reversibel.

Im allgemeinen ist dieser Vorgang ein Redoxprozeß und mit einer Quellung des Wirtsgitters verbunden.

Bei den Wirtsgittern reicht die Palette von Isolatoren (z.B. Zeolithe) über Halbmetalle (z.B. Graphit) bis zu Metallen (z.B. LaNi_5).

Als Gastspezies kommen Atome, Moleküle und Ionen in Frage.

In Abb.1 ist der Intercalationsvorgang schematisch dargestellt.

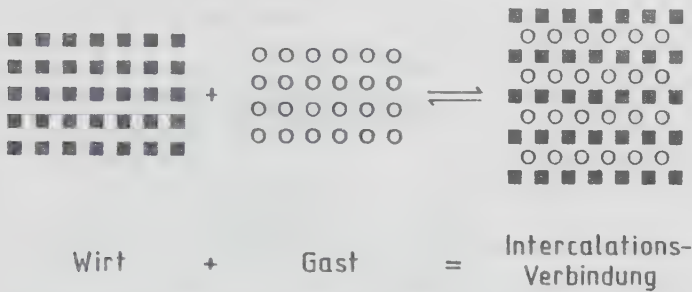


Abb.1 Schematische Darstellung einer Intercalationsreaktion

Definition der elektrochemischen Intercalation

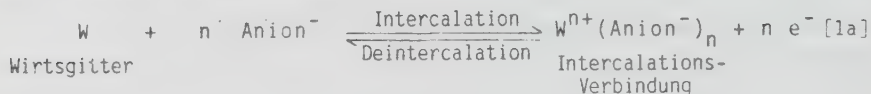
Das elektronisch leitende oder leitend gemachte Wirtsgitter wird als Elektrode in einem Elektrolyten anodisch bzw. kathodisch polarisiert, wodurch Anionen bzw. Kationen (evtl. mit Lösungsmittelmolekülen) aus dem Elektrolyten in das Wirtsgitter übertreten.

Durch diese Redoxreaktion entsteht ein Mischleiter mit besserer elektronischer Leitfähigkeit als das Ausgangsmaterial und mit hoher Beweglichkeit der intercalierten Ionen.

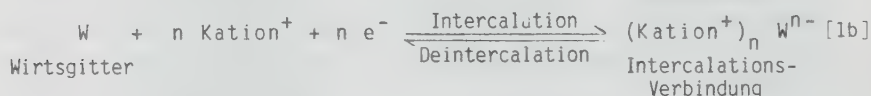
Im Idealfall ist dieser Vorgang reversibel, d.h., durch Umpolarisieren der Intercalationselektrode gehen die eingelagerten Ionen dann wieder in den Elektrolyten über.

Die elektrochemische Intercalationsreaktion läßt sich durch folgende Gleichung vereinfacht formulieren:

Anodische Oxidation



Kathodische Reduktion



Die für elektrochemische Intercalationen geeigneten Ionen müssen genügend oxidations- bzw. reduktionsstabil sein; dasselbe gilt für das Lösungsmittel, das außerdem obige Ionen in ausreichender Konzentration lösen muß.

Die Wirtsgitterelektrode muß einer zur Intercalation befähigte Struktur besitzen, elektronisch leitend (evtl. leitend gemacht) und völlig unlöslich im Elektrolyten sein.

Eine geradezu ideale Intercalationselektrode, die alle obigen Bedingungen erfüllt, ist der Graphit.

Struktur des Graphits

Die bei Raumtemperatur stabile Modifikation des Kohlenstoffs kristallisiert in einem Schichtgitter, das sich folgendermaßen aufbaut:

sp^2 -hybridisierte C-Atome bilden ein planares Netzwerk mit hexagonaler Symmetrie aus. Die verbleibenden p_z -Elektronen sind völlig delokalisiert mit maximaler Ladungsdichte unter- und oberhalb der planaren C-Schicht. Der 3-dimensionale Aufbau ergibt sich durch Wechselwirkung der π -Systeme untereinander (sog. van der Waals-Bindung).

Die zwei in der Natur vorkommenden Graphitmodifikationen unterscheiden sich nur in der Stapelfolge der C-Schichten.

Abb.2 zeigt die hexagonale Struktur des Graphits mit AB-Stapelfolge.

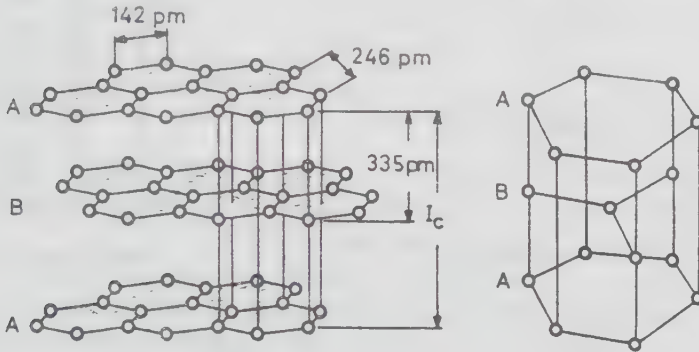


Abb.2 Hexagonale Struktur des Graphits

Die bei Raumtemperatur weniger stabile - und im natürlichen Graphit meist nur gering vorhandene - rhomboedrische Modifikation hat ABC-Stapelung.

Einteilung der Graphitverbindungen

Aufgrund der Wechselwirkung einer reagierenden Spezies mit dem Graphitgitter lassen sich die resultierenden Verbindungen in drei Gruppen einteilen:

(1) Lamellare Graphitverbindungen oder Graphit-Intercalations-Verbindungen (GIV)

Diese Verbindungsklasse entsteht durch eine gemäßigte Oxidation bzw. Reduktion des Graphitgitters ohne Zerstörung des planaren Netzwerks, wobei die Gastspezies zwischen die Graphitschichten eingelagert wird.

Das π -System des Graphits erfährt dabei eine Ladungsträgererhöhung, wobei die elektronische Leitfähigkeit in Schichtrichtung stark zunimmt.

Beispiele:

Verbindungen des Graphits mit starken Brönsted-Säuren wie HNO_3 oder H_2SO_4 , mit Lewis-Säuren wie SbF_5 oder AsF_5 , sowie mit Alkalimetallen.

(2) Kovalente Graphitverbindungen

Bei sehr starker Oxidation des Graphits kommt es zur Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen C-Atomen der Graphitschicht und der reagierenden Spezies.

Da dabei die sp^2 -Hybridisierung verloren geht und sp^3 -C's entstehen, wird das aromatische Netzwerk mit zunehmender Oxidation allmählich zerstört und gewellte C-Schichten ausgebildet.

Die elektronische Leitfähigkeit sinkt dabei stark und das Endprodukt der Reaktion ist ein Isolator

Beispiele:

Graphitfluorid und -oxid.

(3) Restverbindungen

Werden die intercalierten Ionen bzw. Moleküle wieder ausgelagert, z.B. durch thermische Zersetzung im Vakuum oder elektrochemisch durch Umpolarisieren der GIV-Elektrode, so verbleibt oft ein Rest im Graphitgitter.

zum Großteil sind die verbleibenden "Gäste" dann kovalent an exponierte C-Atome (Schichtränder, Gitterfehler, Oberfläche) gebunden.

Da die planaren Graphitschichten dabei im wesentlichen erhalten bleiben, sind solche Restverbindungen noch gute elektronische Leiter.

Beispiele:

Elektrochemisch erzeugte Kohlenstoffaser-Restverbindungen

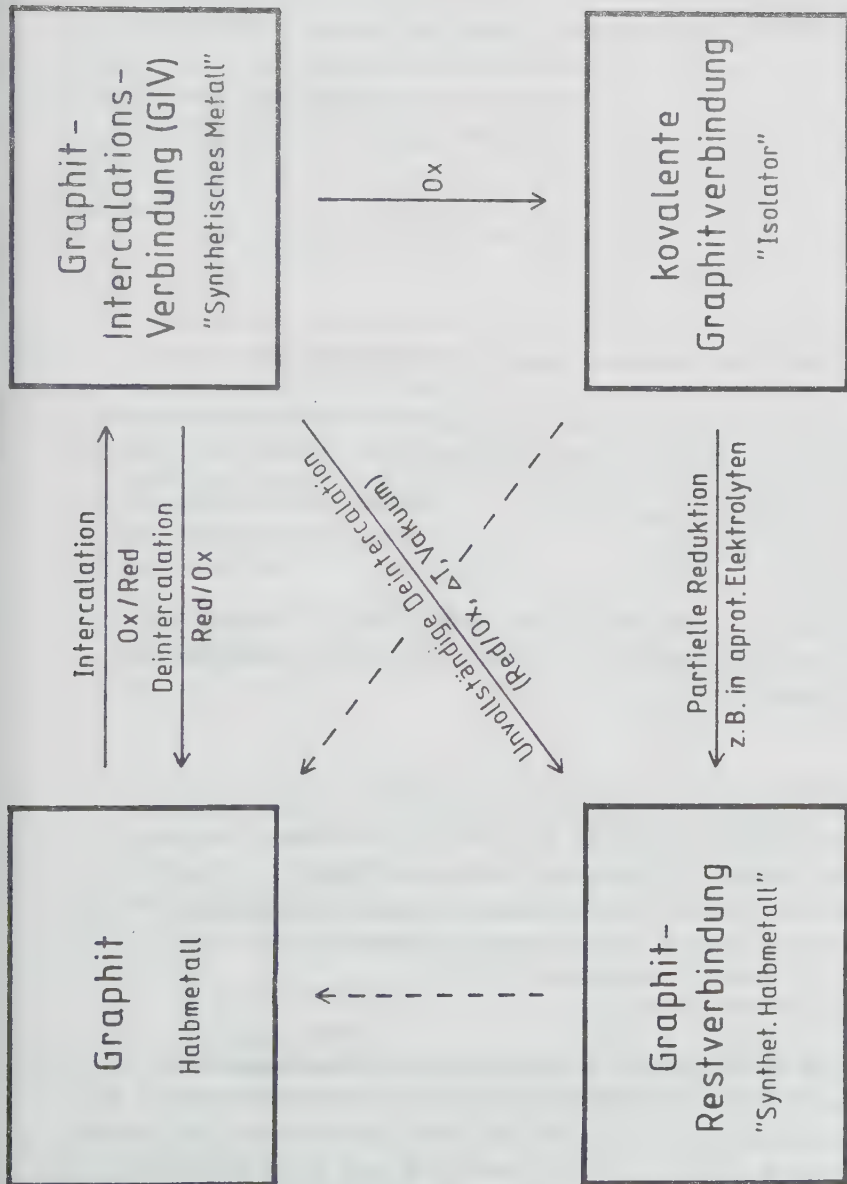


Abb.3 Reaktionsschema und Zusammenhang zwischen den einzelnen Graphitverbindungen

Graphit-Intercalationsverbindungen (GIV)

Im Falle des Graphits kann heute als gesichert gelten, daß der Intercalationsvorgang immer mit einer partiellen Oxidation bzw. Reduktion der Graphitschichten verbunden ist.

Der Grad der Oxidation bzw. Reduktion kann dabei sehr unterschiedlich sein und von praktisch ionischer GIV bis zur quasi-molekularer GIV reichen.*

Damit stehen für die Präparation der GIV prinzipiell zwei Methoden zur Verfügung:

- (1) Der Graphit wird chemisch oxidiert/reduziert, indem man ihn mit Elektronen-Akzeptor/Donator-Verbindungen umsetzt.
- (2) Der Graphit wird elektrochemisch oxidiert/reduziert, indem man ihn als Anode/Kathode schaltet; die eingelagerte Spezies ist das Anion/Kation des Elektrolytsalzes, sowie meistens noch Lösungsmittelmoleküle.

Die GIV haben u.a. vor allem zwei herausragende Eigenschaften: Das Auftreten bevorzugter Stöchiometrien und das Phänomen der Stufenbildung.

Stöchiometrie

Aus historischen Gründen hat sich für die Stöchiometrie leider die Angabe "Anzahl C-Atome pro Intercalat-Einheit", allgemein ausgedrückt durch MC_n bzw. C_nX durchgesetzt. Bestimmte Stöchiometrien wie $n = 24, 48$, etc. ergeben besonders stabile GIV.

*

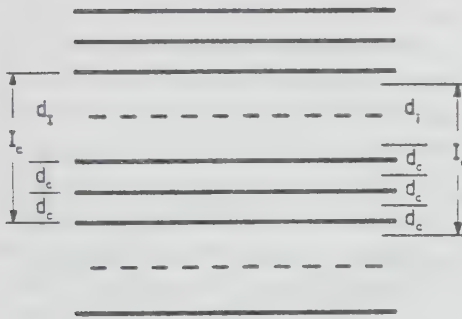
Verbindungen des Graphits mit Br_2 , BrF_3 oder KrF_2 werden immer wieder als Beispiele für GIV mit eingelagerten Molekülen ohne Oxidation/Reduktion des Graphitgitters hingestellt (5). Genauere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß sich eine Br_2 -GIV als $C_n^+Br^- \cdot Br_2$ formulieren läßt und in den GIV mit BrF_3 (7) und KrF_2 (8) die C-Schichten partiell fluoriert (also oxidiert) werden.

Stufenbildung

Jede GIV wird i.a. neben der Angabe der Stöchiometrie noch durch die dazugehörige Stufe n ($n=1,2,3,\dots$) festgelegt.

Die Stufe n gibt dabei die Zahl der C-Schichten zwischen zwei benachbarten Intercalat-Schichten an.

Rüdorff u. Hofmann (9a) haben in Weiterentwicklung der Ergebnisse von Schleede u. Wellmann (9b) ein anschauliches Modell zur Stufenbildung im Graphit entwickelt (Abb.4a).

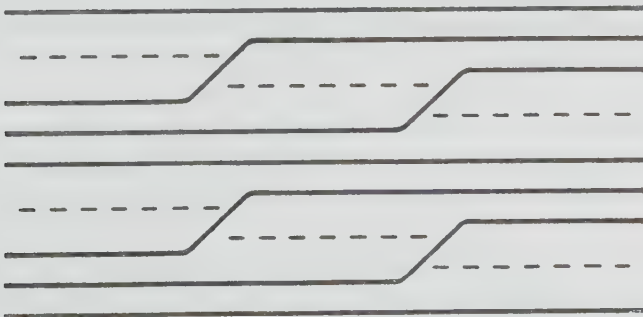


I_c = Identitätsperiode

d_i = Schichtabstand zweier intercal. C-Schichten

d_i = Schichtaufweitung durch Intercalation bzw. Dicke der Intercalat-Schicht

d_c = Schichtabstand zweier benachbarter Graphitschichten



b

Abb.4 3. Stufe einer GIV

a. "Klassisches Modell" von Rüdorff u. Hofmann (9a)

b. Reales Domänen-Modell von Daumas u. Hérol (10)

Für die Identitätsperioden der verschiedenen Stufen gilt:

$$\begin{array}{ll}
 1. \text{ Stufe: } I_C = d_I + 0 d_C & \text{bzw. } I_C = d_i + d_C \\
 2. \text{ Stufe: } I_C = d_I + 1 d_C & \text{bzw. } I_C = d_i + 2 d_C \\
 3. \text{ Stufe: } I_C = d_I + 2 d_C & \text{bzw. } I_C = d_i + 3 d_C \\
 n. \text{ Stufe: } I_C = d_I + (n-1) d_C & \text{bzw. } I_C = d_i + n d_C
 \end{array} \quad [2]$$

Zwischen Schichtabstand d_I und der Schichtaufweitung (= Dicke der Intercalatschicht) d_i gilt:

$$d_I = d_i + d_C \quad \text{mit } d_C = 335 \text{ (pm)} \quad [3]$$

Das "klassische Stufenmodell" versagt bei der Erklärung der leichten und reversiblen Überführbarkeit einer Stufe in die andere - nach diesem Modell sind die C-Schichten fehlerfrei; eine Überführung einer Stufe in die andere erfordert jeweils eine völlige Neuorientierung der Schichten.

Diesem Phänomen wird erst das Domänen-Modell von Daumas u. Hérold (10) gerecht.

Dabei wird berücksichtigt, daß eine reale C-Schicht über einen makroskopischen Bereich nicht ideal ausgeprägt ist, sondern Gitterfehler aufweist. Eine GIV ist demnach in den Schichtlücken nicht kontinuierlich mit Intercalat dicht gepackt, sondern es existieren nur Domänen (50-100 nm) mit dichter Packung und idealer Stapelfolge; dazwischen gibt es Hohlräume, die leer oder mit Hilfsstoffen (z.B. Lösungsmittelmoleküle) aufgefüllt sind.

Einen vollständigen Überblick der Graphit-Intercalationsverbindungen vermitteln zahlreiche Übersichtsarbeiten.

Die Forschungstätigkeit bis 1960 wird in den Arbeiten von Hennig (11), Rüdorff (12), Croft (13), sowie von Ubbelohde und Lewis (14) ausführlich behandelt.

Die Periode bis 1975 spiegelt sich in den "Reviews" von Hérold, Setton und Platzter (15), sowie von Hooley (16) wider.

Neuere Ergebnisse von 1976 bis heute - insbesondere physikalische Aspekte - finden sich in den Übersichtsarbeiten von Ebert (17), Selig und Ebert (18), M.S. Dresselhaus und G. Dresselhaus (19), Bartlett und McQuillan (5), sowie von Solin (1).

Daneben gibt es noch Übersichtsarbeiten über Teilaspekte der GIV-Chemie, so z.B. von Rüdorff et al.: Einlagerung von Metallchloriden (20), Novikov und Vol'pin: Alkali-GIV (21), Boersma: katalytische Eigenschaften (22a,b), W.-Y. Wen: Alkali-GIV als Katalysatoren für Kohlevergasung (23), Kagan: GIV als Reagenzien in der organischen Chemie (24a,b), Hérold: Kristallchemie der GIV (25), Ubbelohde: GIV als synthetische Metalle (26), Fischer: physikalische und elektronische Eigenschaften der GIV (27a,b), sowie von Pflugner und Güntherodt: Elektronische Eigenschaften der Alkali-GIV (28).

Die Periode von 1976 bis heute ist gekennzeichnet von einer intensiven Forschungstätigkeit bezüglich der Graphitintercalation, Dies äußerte sich in einem exponentiellen Anstieg der wissenschaftlichen Veröffentlichungen - 1979 wurde diesem Forschungsgebiet sogar eine eigene Zeitschrift "Synthetic Metals" gewidmet - und im Abhalten eigener Internationaler Konferenzen zum Thema "Intercalation Compounds of Graphite" wie die 1.Franco-American Conference in La Napoule/Frankreich 1977 (30) und die 2.Franco-American Conference in Provincetown/USA 1980 (31).

Ausgelöst hat diese Lawine der amerikanische Forscher Vogel durch seine erstmals 1976 auf der Frühjahrstagung der American Physical Society in San Diego aufgestellte These, daß die GIV synthetische Metalle seien, deren Schichtleitfähigkeit mindestens den Wert von Kupfer erreicht.

Obwohl diese Behauptung bis heute von zahlreichen Forschungsgruppen nie verifiziert werden konnte, hat diese Initialzündung doch dazu geführt, daß in den letzten sechs Jahren zahlreiche neue Erkenntnisse über die GIV gewonnen wurden.

Dies gilt insbesondere - dank der zahlreichen Physikern unter den Graphitforschern - für die physikalischen Eigenschaften der GIV, leider jedoch weniger, was die chemische Seite (Präparation, Stöchiometrie, Struktur, Reaktivität) anbelangt.

Als Beispiele seien nur die GIV mit den Lewis-Säuren AsF_5 und SbF_5 genannt. An diesen Verbindungen wurden hervorragende physikalische Messungen durchgeführt, die sicherlich als Meßmethode für sich genommen in den meisten Fällen jeder kritischen Überprüfung standhalten. Die Interpretation dieser Meßergebnisse ist jedoch mit Vorsicht zu genießen, da allzu oft die chemische Zusammensetzung und Reaktivität bzw. Instabilität dieser GIV nicht überprüft wurde.

Die Intercalationsforschung ist somit eine Paradebeispiel für die Notwendigkeit der intensiven Zusammenarbeit zwischen Chemikern und Physikern, was aber - zumindest in Deutschland - in der Realität meist scheitert.

2. Solvatisierte Graphitsalze

- Elektrochemische Intercalation in aprotischen Elektrolyten

2.1 Allgemeines

Die Bezeichnung Graphitsalz wurde ursprünglich von Rüdorff und Hofmann für lamellare Graphitverbindungen mit starken Mineralsäuren des Typs $C_n^+X^{-(2-3)}HX$ ($HX = H_2SO_4, HNO_3, HClO_4$, etc.) eingeführt (9a).

Das Wort Salz impliziert, daß diese GIV ionisch aufgebaut sind aus positiv bzw. negativ geladenen (oxidierten bzw. reduzierten) Graphitschichten und eingelagerten Gegenionen in den Schichtlücken.

Die nach der klassischen Methode von Fredenhagen und Cadenbach (33) darstellbaren Donor-GIV der 1. Stufe mit der Zusammensetzung MC_8 ($M = K, Rb, Cs$) sollten dagegen nicht als Graphitsalze bezeichnet werden.

Durch die Überlappung freier p_z -Orbitale der sp^2 -C-Atome mit den s-Orbitalen der Alkaliatome hat die formal ionische Verbindung " $M^+C_8^-$ " starke kovalente Bindungsanteile (34) und wird daher besser als MC_8 formuliert.

2.2 Ternäre Kationen-GIV des Typs $M^+(solv)_yC_n^-$

2.2.1 Einleitung

Solvatisierte (=ternäre) ionische GIV der allgemeinen Zusammensetzung $M^+(solv)_yC_n^-$ mit $M^+ =$ Alkali-Ionen, NR_4^+ und $solv =$ n-Donor-Lösungsmittel wie NH_3 , DMSO, Ether, Amine, Nitrile, etc. oder π -Donor-Lösungsmittel wie Benzol, Toluol, etc. lassen sich sowohl durch chemische als auch durch elektrochemische Graphitreduktion darstellen.

Chemisch können solvatisierte GIV entweder in einem Schritt mittels reduzierender Lösungen - z.B. Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak (35), Aminen (36) oder HMPT (37a,b), Alkalimetalle

in Gemischen aus kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen (z.B. Naphtalin) und Ethern wie THF (38a,b,c, 39) und DME (40)* oder Alkali-Kobalt-Komplexe in π -Donor-Lösungsmittel wie Benzol (41) - synthetisiert werden oder in zwei Schritten durch nachträgliche Einwirkung von Donor-Lösungsmittel wie Benzol und Toluol (42,43) oder THF (44) auf binäre Alkali-GIV der Stufen $n \geq 2$ **. MC_8 -Salze der 1.Stufe werden dagegen von den obigen Lösungsmitteln allein nicht angegriffen; erst Mischungen von z.B. THF und Benzol (45) reagieren mit den MC_8 -GIV ab***.

Elektrochemisch lassen sich die solvatisierten Intercalationsverbindungen auf viel einfachere Weise gewinnen:

Dazu werden nichtwäßrige Elektrolyte aus MX-Salzen und entweder protischen Lösungsmitteln wie flüss. Ammoniak (47) bzw. Amine (48) oder - nach Besenhard und Fritz - aprotische Lösungsmittel wie Ether, PC, DMSO, etc. (49,50) verwendet und der Graphit darin kathodisch reduziert.

Die aprotischen (organischen) Elektrolyte haben dabei den Vorteil, daß die elektrochemische Intercalation i.a. bei Raumtemperatur durchgeführt werden kann und zu GIV führt, die wesentlich stabiler sind als z.B. Graphitsalze wie $Na^+(NH_3)_y C_n^-$, die sich bei Raumtemperatur sofort zersetzen (47).

★

Bei diesem Verfahren werden keine einphasigen GIV, sondern nur Phasengemische erhalten - einphasige Produkte erhält man dagegen nach der Methode von Beguin und Setton (s.u.).

★★

Die Solvation der binären MC_{24} -GIV der 2.Stufe durch obige Lösungsmittel erfolgt unter Stufenumwandlung, wobei sich ternäre Salze der 1.Stufe und der Zusammensetzung $M^+(solv)_2 C_{24}^-$ bilden (42,43).

Nach Beguin und Setton (46) reagieren die MC_8 -GIV der 1. Stufe auch bei Kontakt mit Gemischen aus aromatischen Kohlenwasserstoffen (Biphenyle, Anthracen, Phenanthren) und THF.

Zur Darstellung solvatisierter Graphit-Intercalationsverbindungen ist die elektrochemische Intercalation die "Methode der Wahl", deren wesentlichen Vorteile folgende sind:

- (1) Präparativer Aufwand wesentlich geringer, als bei der rein chemischen Methode.
- (2) Die GIV sind i.a. viel definierter, da nur die Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle eingelagert werden; bei der chemischen Präparation werden oft auch die Folgeprodukte der Redoxreaktion miteingelagert.
- (3) Nahezu jede Stöchiometrie beliebig einstellbar.
- (4) Relativ große Auswahl an Salzen und Lösungsmitteln verfügbar, d.h., außerordentlich viele GIV leicht synthetisierbar; bestimmte Verbindungen, wie z.B. die NR_4^+ -GIV, sind chemisch überhaupt nicht darstellbar.
- (5) Intercalation kann bei Raumtemperatur durchgeführt werden.
- (6) Ständige Kontrolle über den augenblicklichen Reaktionsstand vorhanden.
- (7) Durch elektrochemische Reaktionskontrolle sofort weitere Aussagen möglich: Einsetzen der Intercalation (kinetische Hemmung), Auftreten von stabilen Phasen, Reversibilität, Nebenreaktionen.
- (8) In situ Messungen leicht und kontrollierbar während der Präparation durchführbar, z.B. elektr. Leitfähigkeit, ESR, Röntgen.

Natürlich hat auch die elektrochemische Methode ihre Grenzen; für die Graphitreduktion wird die zunächst sehr große Zahl verfügbarer Kationen und nichtwäßriger Lösungsmittel durch folgende Einschränkungen begrenzt:

- (1) Das Kation $\text{M}^+(\text{sol})_y$ muß ausbreichend reduktionsstabil sein - andernfalls scheidet sich zuerst das Metall M an der Graphitkathode ab und die Intercalation unterbleibt. Verwendbar sind z.B. Alkali-Ionen, NR_4^+ mit $\text{R} = \text{CH}_3$ - bis $-\text{C}_4\text{H}_9$.

- (2) Auch das aprotische Lösungsmittel des Elektrolyten muß ausreichend gegen Reduktion stabil sein - sonst wird ein Teil oder sogar der ganze Strom für irreversible Lösungsmittelzerersetzung verbraucht*.

Verwendbar sind z.B. Ether wie DME u. THF, AN, DMSO, PC.

- (3) Das Salz MX muß sich in ausreichender Konzentration in dem aprotischen Lösungsmittel lösen lassen.

Dies ist i.a. gegeben, wenn genügend polare Lösungsmittel und Salze einwertiger großer Anionen verwendet werden.

Verwendbar sind z.B. Anionen wie ClO_4^- , PF_6^- , AsF_6^- .

- (4) Die Anionen X^- müssen genügend oxidationsstabil sein, sonst erfolgt Oxidation an der Gegenelektrode und die in (3) aufgeführten Grenzen sind zu schnell erreicht.

*

Während der Intercalationsreaktion findet aufgrund kinetischer Hemmung noch keine Lösungsmittelzerersetzung statt (Beweis: Umkehrbarkeit der Intercalation mit nahezu 100% iger Stromausbeute), obwohl das Intercalationspotential für die 1. Stufe ziemlich negativ liegt (zwischen -2 und -3 V) und die Lösungsmittel bei derart negativen Potentialen nicht mehr thermodynamisch stabil sind.

Die zunächst nur kinetisch gehemmte Lösungsmittelzerersetzung zeigt sich dann jedoch in der geringen Lebensdauer der solvatisierten GIV der 1. Stufe

- $\text{Li}^+(\text{PC})_y\text{C}_n^-$ z.B. zersetzt sich dabei zu C_n (Graphit), Propen und LiCO_3 (49,50).

2.2.2 Ergebnisse und Diskussion

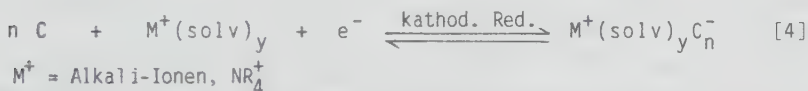
Elektrochemische Ermittlung der Stöchiometrien und der Grenzzusammensetzung

Wie sich die Grenzzusammensetzung bei der reduktiven GIV-Darstellung mit elektrochemischen Methoden ermitteln läßt, wurde in früheren Arbeiten (50-52) bereits ausführlich erläutert.

Da diese Methoden aber von prinzipieller Bedeutung sind und ebenso für die oxidierten GIV gelten, sei hier das Wesentliche noch einmal herausgestellt:

(1) Galvanostatische Oxidation mit verschiedenen Stromdichten

Der quantitative Umsatz einer Graphit-Intercalationselektrode in einer quasi-Gleichgewichtsreaktion nach der Gleichung



$\text{solv} = \text{red.-stabile (aprotische) Lösungsmittel wie DMSO, DME, THF, etc.}$

hängt - parasitäre Nebenreaktionen vernachlässigt - vom Graphit-Ausgangsmaterial, von der Stromdichte und vom Elektrolyten ab.

Der Potentialverlauf bei der kathodischen Reduktion von Graphit in aprotischen Elektrolyten ist stufenförmig (50) und zwar umso ausgeprägter, je besser orientiert bzw. je gleichartiger die C-Atome im Graphit sind.

Auch geht die Intercalation umso leichter - elektrochemisch äußert sich das in einem geringeren "Schwellenpotential" für den Intercalationsstart - je besser orientiert das Wirtsgitter ist bzw. je weniger Gitterfehler wie Schichtvernetzungen vorhanden sind und/oder je mehr Stirnflächen zur Verfügung stehen.

Es ist interessant, daß auch in großen, aber gut orientierten Kristallen wie HOPG, die Diffusion im Festkörper trotz der langen Wege außerordentlich schnell ist.

Selbst bei den intercalierbaren Kohlenstoffasern (siehe Abschnitt 5), die im Vergleich zum HOPG nur mäßig orientiert sind (viele Schichtvernetzungen), geht die Intercalation außerordentlich schnell und quantitativ vor sich, weil aufgrund der Faserstruktur viele Stirnflächen und nur kurze Diffusionswege in den kleinen "Graphitkristalliten" vorhanden sind.

Ein relativ billiges und noch gut orientiertes Ausgangsmaterial ist Graphitfolie. Die gute Ausrichtung der C-Schichten in den relativ kleinen Graphitkristallen und die poröse Struktur (Dichte $0,7\text{--}1,1\text{ gcm}^{-3}$ statt $2,25\text{ gcm}^{-3}$ für Graphiteinkristall) ergibt Potentialkurven mit guter Auflösung, die in jedem Bereich der Intercalationsreaktion den Gleichgewichtszustand widerspiegeln.

Es ist einleuchtend, daß die Intercalation umso eher im Gleichgewicht verläuft, je langsamer sie durchgeführt wird, d.h., je geringer die Stromdichte ist.

In aprotischen Elektrolyten ist jedoch eine Stromdichte $< 10\text{ }\mu\text{A/cm}^{-2}$ nicht zu empfehlen, da dann der nie ganz zu unterdrückende "Untergrundstrom" (z.B. aufgrund von Verunreinigungen im Elektrolyten) im Verhältnis zum Intercalationsstrom zu groß wird. Abb.6 zeigt den Potentialverlauf bei der galvanostatischen Einlagerung der Alkaliionen $\text{Li}^+ - \text{Cs}^+$, sowie NMe_4^+ in DMSO-Elektrolyten.

Eine Variation der Stromdichte im Bereich $200\text{--}1000\text{ }\mu\text{Acm}^{-2}$ für KPF_6/DMSO oder $50\text{--}250\text{ }\mu\text{Acm}^{-2}$ für $\text{LiClO}_4/\text{DME}$ ändert die Lage der Potentialstufen nicht. Dies bedeutet, daß die Reaktion innerhalb dieser Stromdichten einer Gleichgewichtsreaktion entspricht und daß die Potentialstufen tatsächlich die Verhältnisse der ganzen GIV widerspiegeln und nicht etwa die eines nur teilweise durchreagierten Graphits.

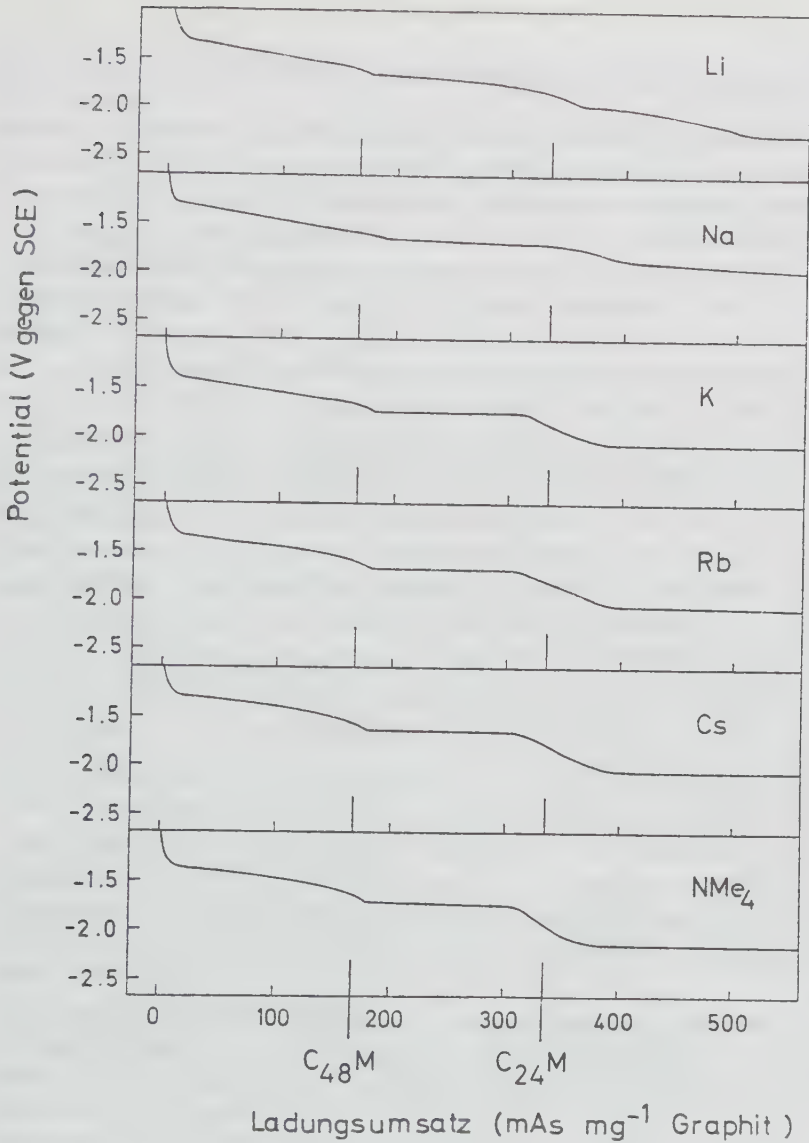


Abb.5 Galvanostatische Reduktion von Graphitfolie in verschiedenen Alkali- und NMe⁺-DMSO-Elektrolyten (52)
 Elektrolytsalze: LiClO₄, NaBF₄, KPF₆, RbI, NMe₄Cl
 Konz.: 1 M ; Stromdichte $i = 200-250 \mu A cm^{-2}$

(2) Methode der Rückoxidation

Durch extreme Überreduktion wird gewährleistet, daß das gesamte Graphitmaterial durchreagiert.

Die nach Ende der GIV-Bildung einsetzende irreversible Lösungsmittelzersetzung stört bei der anschließenden Rückoxidation nicht, da man dabei nur die Ladungsmenge wiederfindet, die zur reversiblen Salzbildung gemäß Gl.(2) aufgebracht werden mußte. Mit Hilfe des Faradayschen Gesetzes läßt sich aus der reversibel umgesetzten Ladungsmenge für eine Intercalationselektrode bekannter Masse die Stöchiometrie berechnen.

Die Kontrolle, ob Lösungsmittelzersetzung oder andere irreversibel ablaufende Reaktionen (z.B. durch Elektrolytverunreinigung) schon während der Intercalation stattgefunden haben, ergibt sich aus der Ausbeute an wiedergefundener Ladung bei Ladungsumsetzungen von weniger oder bis zur Grenzstöchiometrie - bei Ausschluß parasitärer Nebenreaktionen muß sie annähernd 100% betragen.

Für GIV der allgemeinen Zusammensetzung $M^+(DMSO)_yC_n^-$ ($M^+ = Li^+$ bis Cs^+ , sowie NMe_4^+) wurde die nahezu 100%ige Ladungsausbeute bis zur Grenzstöchiometrie C_{24} in der Tat realisiert (52).

In Abb.6 ist erkennbar, daß kurz nach der Stöchiometrie C_{24} für die Ionen K^+ bis NMe_4^+ ein völlig waagrechter Potentialverlauf eintritt, welcher der irreversiblen DMSO-Zersetzung entspricht. Für Na^+ und besonders für Li^+ wird das Potential für die Lösungsmittelzersetzung dagegen erst nach Stöchiometrien $n < 24$ erreicht anschließende Rückoxidation ergab jedoch nur die Stöchiometrie C_{24} .

In Li^+ /DME-Elektrolyten bestätigt die Rückoxidation dagegen die ungefähre Grenzzusammensetzung C_{18} ; ein Wert, der auch schon für THF-solvatisierte Li-GIV ermittelt wurde (38c).

Stabilität der ternären GIV $M^+(\text{solv})_y C_n^-$

Solvatisierte Alkali- und NR_4^+ -GIV sind nicht beliebig stabil, sondern zersetzen sich mehr oder weniger schnell.

Dies überrascht nicht, wenn man in Abb.6 das negative Potential einer C_{24} -GIV betrachtet. Wie schon erwähnt, sind die verwendbaren aprotischen Lösungsmittel bei derartigen Potentialen nicht mehr thermodynamisch, sondern nur noch kinetisch reduktionsstabil.

Da, wie anschließend gezeigt wird, die Solvation in der GIV i.a. 3-dimensional erfolgt, haben die Lösungsmittelmoleküle intensiven Kontakt mit den stark negativen Graphitschichten (= starkes Reduktionsmittel) und werden daher allmählich reduktiv zersetzt.

Diese Selbstzersetzung der GIV ist mit chemischen Methoden wie z.B. Metallionen-Titration oft nicht erkennbar, da auch die Zersetzungsprodukte die Alkali-Ionen solvatisieren.

Auch die Bestimmung des Schichtabstands mit röntgenographischen Methoden kann versagen, da eine partielle Selbstzersetzung nicht notgedrungen die Schichtaufweitung verändern muß.

Eine wirksame Methode, den Grad der Selbstzersetzung bei den reduzierten GIV zu bestimmen, stellt die Rückoxidation mit konstantem Strom bei gleichzeitiger Potentialaufzeichnung ("galvanostatische Titration") dar.

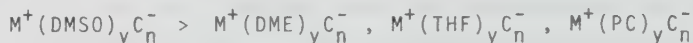
Werden die Lösungsmittelmoleküle nämlich reduktiv zersetzt, so verlieren die Graphitschichten negative Ladungen; diese fehlende Ladungsmenge zeigt sich im Potentialverlauf bei der galvanostatischen Rückoxidation.

Unter sonst gleichen Bedingungen - jeweils gleiche Zeit für Reduktion und Rückoxidation bei gleicher Graphitmasse - findet man durch "galvanostatische Titration" eine nahezu 100%ige Ausbeute an wiedergefundener Ladung für $K^+(\text{DMSO})_y C_{24}^-$ und nur noch ca. 60% für $Li^+(\text{DME})_y C_{18}^-$ (53).

Die DMSO-solvatisierten Alkali- und NR_4^+ -GIV sind wesentlich stabiler, als die entsprechenden GIV mit DME. Dies verwundert nicht, wenn man bedenkt, daß das Potential von $M^+(\text{solv})_y C_{24}^-$

umso negativer gegen SCE liegt, je weniger stark das Donorvermögen des Lösungsmittels ist - mit DMSO liegt das Potential der GIV ca. 500 mV positiver, als für PC und DME.

Für die ternären GIV mit diesen "reduktionsstabilen" Lösungsmitteln ergibt sich folgende Stabilitätsreihe:



Für die Graphitsalze verschiedener Stöchiometrien ergibt sich - unabhängig vom Lösungsmittel - folgende Stabilitätsreihe:



Auch dieses Ergebnis ist sofort einleuchtend, wenn man sich die Potentialkurven in Abb.6 bei der galvanostatischen Reduktion anschaut.

Der größte Potentialsprung liegt zwischen den Stöchiometrien C_{48} und C_{24} , d.h., die GIV in der Nähe der Grenzstöchiometrie haben das absolut negativste Potential der verschiedenen GIV und neigen deshalb am stärksten zur Selbstzersetzung durch irreversible Lösungsmittel-Reduktion.

Schichtabstände in den $M^+(DMSO)_yC_n^-$ -GIV und strukturelle Überlegungen

Bei der Intercalation ändern sich im Graphitgitter die C-C - Abstände in a- und b-Richtung praktisch nicht, sondern nur in c-Richtung (s. Def. Kap.1).

Die Schichtabstände des Graphits und dessen Intercalationsverbindungen lassen sich also mittels Röntgenbeugung durch Messung der 001-Reflexe experimentell bestimmen.

Wegen der Instabilität der reduzierten, ternären GIV und deren Empfindlichkeit gegen Luftoxidation müssen die Röntgenaufnahmen möglichst rasch und unter Luftabschluß erfolgen - als Methode kommt deshalb nur die "schnelle" Diffraktometertechnik in Frage.

Um zu überprüfen, ob das Stufenmodell auch für diese GIV zutreffend ist, wurden verschiedene Graphitsalze mit unterschiedlichen Intercalationsgraden galvanostatisch synthetisiert und anschließend sofort mit dem Diffraktometer vermessen.

Ausgehend von der Grenzstöchiometrie $M^+(DMSO)_yC_{24}^-$ sind auf diese Weise - entsprechend den Potentialsprüngen - die Graphitsalze C_{48}^- , C_{72}^- und C_{96}^- charakterisiert worden. Die experimentell bestimmten d-Werte für die verschiedenen GIV erlaubten eine Indizierung als 001-Reflexe und damit die Ermittlung der jeweiligen Identitätsperiode I_c .

Die Ergebnisse für $K^+(DMSO)_yC_n^-$ und $NMe_4^+(DMSO)_yC_n^-$ sind in Tab.1 und Tab.2 zusammengefaßt.

Stöchiometrie " C_n^- "	Identitätsperiode I_c (pm)
C_{24}^-	1493
C_{48}^-	1824
C_{72}^-	2161
C_{96}^-	2501

Tab.1 Experimentell bestimmte Identitätsperioden für $K^+(DMSO)_yC_n^-$

Stöchiometrie " C_n^- "	Identitätsperiode I_C (pm)
C_{24}^-	1582
C_{48}^-	1916
C_{72}^-	2259
C_{96}^-	2583

Tab.2 Experimentell bestimmte Identitätsperioden für $NMe_4^+(DMSO)_y C_n^-$

Da sich zwei benachbarte GIV um annähernd 335 pm unterscheiden, ist die theoretische Forderung des "klassischen" Stufenmodells mit der Bedingung für eine n-te Stufe:

$$I_C = d_I + (n-1) 335 \text{ (pm)} \quad \text{bzw.} \quad I_C = d_i + n 335 \text{ (pm)} \quad [5]$$

erfüllt.

Die Entscheidung, ob die kleinste experimentell gefundene I_C bei den C_{24} -GIV von 1493 pm für $K^+(DMSO)_y$ bzw. 1582 pm für $NMe_4^+(DMSO)_y$ dem Schichtabstand d_I einer 1.Stufe entspricht, kann mit dieser Information allein noch nicht schlüssig entschieden werden. Denn wäre z.B. das C_{24} -Salz mit der gemessenen I_C eine 2.Stufe, so erhöhen sich die I_C für die nächsten Stufen ebenfalls um je 335 pm.

Um diese Frage zu entscheiden, benötigt man noch mindestens eine weitere Information, z.B. eine Dilatometrie-Messung.

Im Falle der DMSO-solvatisierten K^+ -GIV ist der Vergleich mit anderen, schon charakterisierten Schichtverbindungen wie MoS_2 (54) und $FeOCl$ (55) möglich.

Aus Tab.3 ist ersichtlich, daß die Schichtaufweitung d_i durch das Intercalat in all diesen Schichtverbindungen von der gleichen Größenordnung ist; daselbe gilt für den daraus berechneten Platzbedarf des K^+ -Ions.

Intercalations- Verbindung	Identitätsperiode I_c (pm)	Schichtaufweitung d_i (pm)	Platzbedarf K^+ (nm ²)
$K_{0.1}(\text{DMSO})_y\text{FeOCl}$	1908	1117	0.62
$K_{0.125}(\text{DMSO})_y\text{MoS}_2$	1768	1153	0.7
$K_{0.042}(\text{DMSO})_y\text{C}_n$	1493	1158	0.624

Tab.3 $K^+(\text{DMSO})_y\text{C}_{24}$ ($= K_{0.042}(\text{DMSO})_y\text{C}$) im Vergleich mit anderen Schichtverbindungen der 1.Stufe

Die relativ gute Übereinstimmung der Daten läßt die Schlußfolgerung zu, daß die I_c der C_{24} -GIV identisch ist mit dem Schichtabstand d_i der 1.Stufe.

Tab.4 gibt die Schichtaufweitung (Intercalatschichtdicke) d_i für die restlichen GIV der 1.Stufe im Vergleich zu anderen Intercalationsverbindungen an.

Kation	Wirtsgitter	Schichtaufweitung d_i (pm)	Lit.
Na^+	Graphit	1246	
Na^+	MoS_2	1261	(54)
Na^+	FeOCl	1061	(55)
Rb^+	Graphit	1163	
Rb^+	MoS_2	1173	(54)
Rb^+	FeOCl	1161	(55)
NMe_4^+	Graphit	1247	
NMe_4^+	FeOCl	1245	(55)

Tab.4 Schichtaufweitungen d_i von DMSO-solvatisierten Intercalationsverbindungen

Bis auf die Na-Verbindungen stimmen die Schichtaufweitungen unabhängig vom Wirtsgitter ausgezeichnet überein.

Die große Dicke der Intercalatschichten dieser reduzierten GIV mit z.B. $d_i = 1158 \text{ pm}$ für $\text{K}^+(\text{DMSO})_y$ im Vergleich zur unsolvatisierten Kalium-GIV der 1.Stufe mit $d_i = 200 \text{ pm}$ (56,57) oder zu den sauren ternären Graphitsalzen mit $d_i = 465 \text{ pm}$ (9a) beweist eindeutig, daß die M^+ -Ionen in $\text{M}^+(\text{DMSO})_y\text{C}_n^-$ in sehr stark solvatisierter Form vorliegen müssen.

Aus der Intercalatschichtdicke, d.h. dem zur Verfügung stehendem Gesamtvolumen, und dem Raumbedarf für das Ion M^+ , läßt sich das für die mitintercalierten DMSO-Moleküle verbleibende Volumen ausrechnen. Mit der Annahme, daß die DMSO-Dichte in der GIV dieselbe wie im freien Lösungsmittel ist, ergibt sich für K^+ und Rb^+ der Wert $y = 6.05$, für NMe_4^+ ist $y = 6$ und für Na^+ beträgt $y = 6.57$.

Aus den Atomabständen im DMSO-Molekül (58) und den üblichen van der Waals-Radien für O und H (59) errechnet sich für $y = 6$ ein regulärer DMSO-Oktaeder, dessen Kantenlänge mit der experimentell bestimmten Intercalatschichtdicke d_i übereinstimmt. In Abb.7 ist dieses Resultat graphisch vereinfacht 2-dimensional dargestellt:

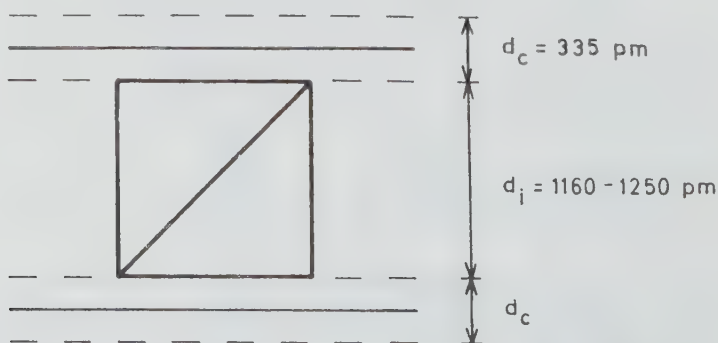


Abb.6 Anordnung des $\text{M}^+(\text{DMSO})_6$ -Oktaeders in der Intercalatschicht

Elektrische Leitfähigkeit

Die Bildung lamellarer Graphitverbindungen führt stets zu einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit in Schicht-richtung.

Wegen der relativen Einfachheit von in situ - Messungen an Kohlenstoff-Einzelfasern während der elektrochemischen Intercalation wurde die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von GIV des Typs $M^+(\text{soln})_y C_n^-$ an diesem synthetischen "Graphitmaterial" durchgeführt.

Die Methode ist dieselbe, wie schon bei der elektrochemischen Intercalation von C-Fasern in Brönsted-Säuren ausführlich beschrieben (51).

Als Standardfaser diente wiederum die hochorientierte, kommerzielle C-Faser des Typs Celion GY 70. Solche sogenannten Hochmodul-Kohlenstofffasern (E-Modul $3.5 \times 10^{11} \text{ Nm}^{-2}$) weisen, wie der Graphit, eine stark anisotrope Struktur auf, mit guter paralleler Ausrichtung der Graphitschichten in Richtung der Faserachse und einer - im Gegensatz zum Graphit - turbostratischen Stapelfolge senkrecht dazu; die "graphitischen" Bereiche sind untereinander durch mehr oder weniger ausgeprägte Hohlräume (Porenstruktur) getrennt (vgl. auch Kap.5).

Die Messung des Spannungsabfalls längs der Faserachse bei einem bestimmten Meßstrom spiegelt damit im wesentlichen die elektronischen Verhältnisse in Schichtrichtung wider*.

* Der Quotient $\frac{R_0}{R}$ (R_0 = Ohmscher Widerstand der Ausgangsfaser, R = Ohmscher Widerstand der intercalierten Faser) ist ein direktes Maß für die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit in Richtung der Faserachse, d.h., in Schichtrichtung.

Der spezifische elektrische Widerstand eines elektrischen Leiters ist gegeben durch: $\rho = \frac{q}{l} \cdot R$ q =Querschnitt, l =Länge, R =Ohmscher Widerst.

bzw. die spez. elektr. Leitfähigkeit ist: $\sigma = \frac{1}{\rho}$

Vor Intercalation gilt: $\rho_0 = \frac{q_0}{l} \cdot R_0$ und bei Intercalation ist: $\rho = \frac{q}{l} \cdot R$

Das Verhältnis des spez. elektr. Widerstands von intercalierter Faser zu

Ausgangsfaser ist: $\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{\rho_0}{\rho} = \frac{q_0}{q} \cdot \frac{R_0}{R}$

Am Ende der Reaktion ist $q=\text{const.}$ und damit: $\frac{\sigma}{\sigma_0} = \text{const.} \cdot \frac{R_0}{R}$ bzw. $\frac{R_0}{R} \sim \frac{\sigma}{\sigma_0}$

Auf eine graphische Darstellung von R_o/R in Abhängigkeit von der Stöchiometrie (Ladungsumsatz) wird in diesen apro- tischen Elektrolyten verzichtet, da in manchen Fällen Neben- reaktionen nicht auszuschließen sind - in C-Fasern ist das Verhältnis Oberfläche/Volumen besonders ungünstig, sodaß parasitäre Oberflächenreaktionen neben der Intercalations- reaktion möglich sind.

In Tab.5 ist der maximale "Leitfähigkeits-Steigerungsfaktor", $(R_o/R)_{\max}$, für die Reihe $M^+ = Na^+$ bis Cs^+ , sowie NMe_4^+ in DMSO-Elektrolyten aufgeführt.

Kation M^+	Grenzstöchiometrie *	$(R_o/R)_{\max}$
Na^+	C_{24}^-	20-25
K^+	C_{24}^-	20-24
Rb^+	C_{24}^-	20-24
Cs^+	C_{24}^-	22-25
NMe_4^+	C_{24}^-	24-28

Tab.5 $(R_o/R)_{\max}$ für Celion GY 70 - Einzelfaser intercaliert mit $M^+(DMSO)_y$ bei Raumtemperatur
* bestimmt an Präparaten aus Naturgraphit bzw. Graphit- folie

Eine starke Abhängigkeit von der Ionensorte ist nicht er- kennbar. Dies überrascht auch nicht, da aufgrund der starken 3-dimensionalen Solvation mit DMSO (vgl. vorigen Absatz) die Kationen gleichmäßig abgeschirmt sind und eine Wechsel- wirkung der p_z -Orbitale des Graphitgitters mit den s-Orbitalen der Alkalimetalle - im Gegensatz zu den unsolvatisierten Alkali-GIV - kaum oder nur geringfügig möglich ist.

Die Tendenz zu etwas höheren $(R_o/R)_{\max}$ -Werten für NMe_4^+ läßt sich damit erklären, daß eine Wechselwirkung mit s- Orbitalen hier überhaupt nicht möglich ist.

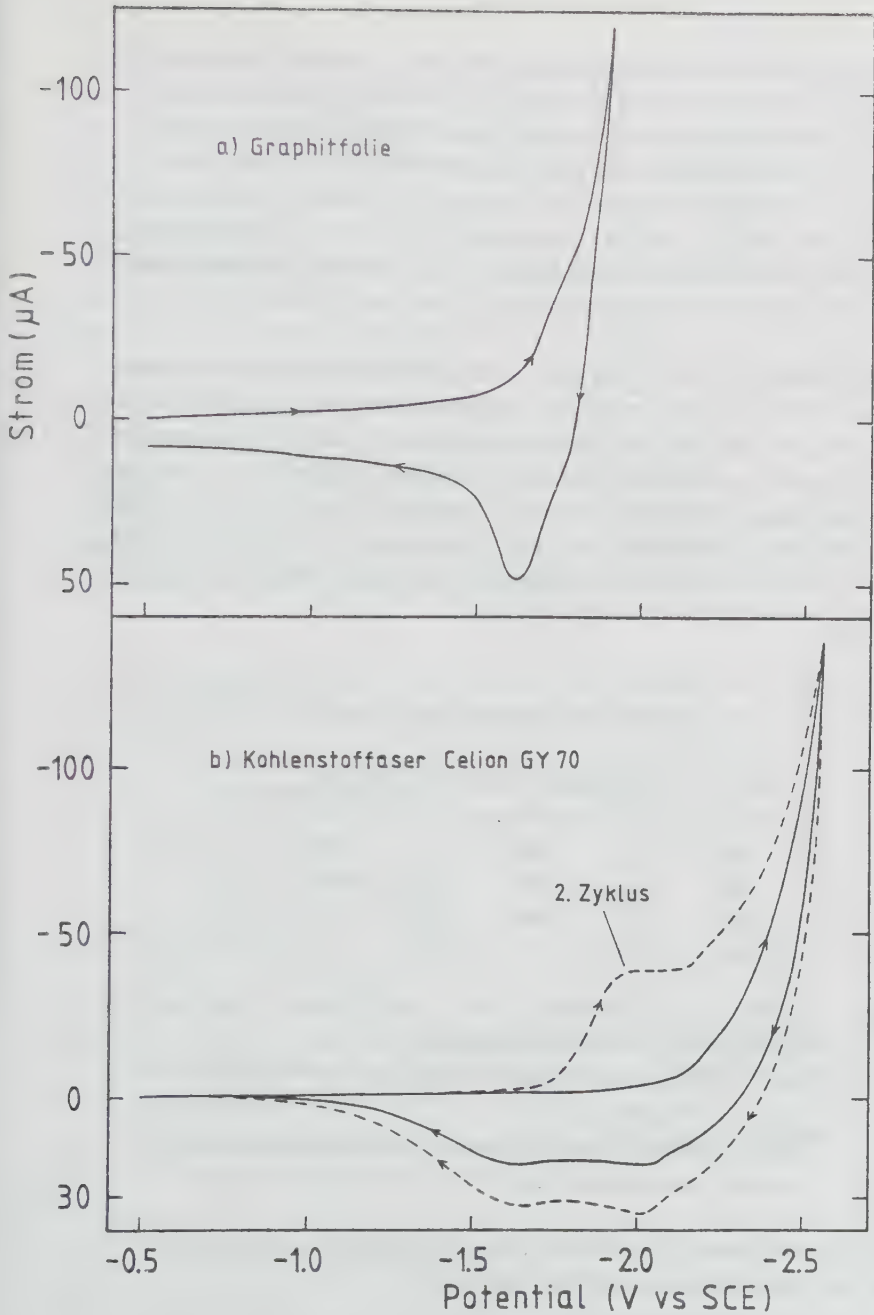


Abb. 7 Cyclovoltogramm von a) Graphitfolie und b) Kohlenstofffaser Celion GY 70; Elektrolyt: 0.25 M $\text{KClO}_4/\text{DMSO}$
 $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$

Die nahezu völlige Invarianz der $(R_o/R)_{\max}$ -Werte von den verwendeten einwertigen Ionen läßt darauf schließen, daß durch die oktaedrische Solvatation mit DMSO-Molekülen die Ionizität bzw. die effektive Ladung für alle einwertigen Kationen praktisch gleich ist - oder mit anderen Worten, daß die Konzentration an erzeugten Elektronen im Leitfähigkeitsband des Graphits bei DMSO-solvatisierten, einwertigen Kationen von der Ionensorte nahezu unabhängig ist.

Die erzielten $(R_o/R)_{\max}$ -Werte sind aber nicht beliebig stabil, sondern der Widerstand steigt nach einiger Zeit wieder an. Dies ist auf die allmählich einsetzende Selbstzersetzung der $M^+(DMSO)_y$ -GIV zurückzuführen. Die Kohlenstoffaserverbindungen sind in dieser Hinsicht nochmals empfindlicher als die übrigen GIV, da die Salzbildung bei den Fasern erst bei einem nochmals um ca. 500 mV negativeren Potential erfolgt (Abb.7), als bei den Kationen-GIV mit Graphitfolie.

Tab.6 zeigt die Ergebnisse in DME-Elektrolyten.

Kation	Lösungsmittel	$(R_o/R)_{\max}$
Li^+	DME	24-26*
Na^+	DME	16-18**
K^+	DME	9-10**

Tab.6 $(R_o/R)_{\max}$ für Celion GY 70 - Einzelfaser intercaliert mit $M^+(DME)_y$ bei Raumtemperatur

* kurzfristig (für einige Sekunden) wurden Werte bis Faktor 80 gemessen!

** Galvanostatische Titration ergab schnelle Selbstzersetzung dieser GIV

Der erzielte Wert von 24-26 für $Li^+(DME)_y$ stimmt gut mit den für DMSO gefunden Werten überein.

Interessant ist jedoch, daß mit Li^+ in DME-Elektrolyten kurzfristig $(R_o/R)_{\max}$ -Werte bis zu 80 gefunden wurden. Eine gesicherte Erklärung für diesen Effekt gibt es noch nicht, jedoch ist zu bedenken, daß die Einlagerungsdichte in diesem Fall höher als sonst ist (Grenzstöchiometrie $\text{Li}(\text{DME})_y\text{C}_{18}$).

Als Schwierigkeit kommt noch hinzu, daß im Gegensatz zu den anderen Alkalimetallen, die Au-Kontakte der Kohlenstoffaser mit Li^+ elektrochemisch legiert werden können.

Kontrollversuche mit vernickelten Kontakten (keine Legierungsbildung) ergaben die üblichen Werte von ca.24.

Die schlechten und relativ instabilen Werte für Na^+ und K^+ stehen in guter Übereinstimmung mit der - durch galvanostatische Titration ermittelten - schnellen Selbstzerersetzung dieser GIV. Die niedrigen $(R_o/R)_{\max}$ -Werte sind daher schon teilweise zersetzten GIV zuzuordnen.

Weitere Ergebnisse mit Variation des Lösungsmittels und Li^+ als Kation sind in Tab.7 zusammengefaßt.

Kation	Lösungsmittel	$(R_o/R)_{\max}$
Li^+	DME	24-26
Li^+	Pyridin	23-24
Li^+	THF	8-14*

Tab.7 $(R_o/R)_{\max}$ für $\text{Li}^+(\text{soln})_y^-$ -intercalierte Celion GY 70 Einzelfasern mit verschiedenen Lösungsmitteln ; Raumtemperatur

*Galvanostatische Titration ergab schnelle Selbstzerersetzung von $\text{Li}^+(\text{THF})_y\text{C}_n^-$

Bei den Li-GIV in DME ist nochmals anzumerken, daß hier kurzfristig Werte bis zu 80 erzielt wurden. Das Ergebnis mit Pyridin als Lösungsmittel entspricht mit ca. 24 den relativ stabilen DMSO-Werten. Der äußerst niedrige $(R_o/R)_{\max}$ -Wert in THF ist wegen der geringen Lebensdauer dieser GIV auf schon teilweise zersetzte Produkte zurückzuführen. Die noch schlechteren Ergebnisse anderer Autoren (60) deuten auf schon wesentlich weiter zersetzte GIV hin.

Von den untersuchten aprotischen Lösungsmitteln - DMSO, DME, THF, Pyridin - liefert DMSO bei der kathodischen Graphit-reduktion die mit Abstand stabilsten $(R_o/R)_{\max}$ -Werte. In DME und besonders THF sind dagegen diese Werte geringer (außer Sonderfall Li^+/DME) und äußerst instabil; als relativ reduktionsstabiles Lösungsmittel hat sich dagegen Pyridin herausgestellt*.

Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessung stehen in guter Übereinstimmung mit denjenigen der galvanostatischen Titration (53), die ebenfalls für die DMSO-GIV die geringste Selbst-zersetzungsrate ergaben.

Die quasi in situ -Widerstandsmessung während der elektro-chemischen Intercalation ist damit ebenfalls ein äußerst empfindlicher Indikator für die Stabilität der GIV.

Daneben ist die Größe des $(R_o/R)_{\max}$ -Werts der Standardfaser Celion GY 70 ein Maß für den tatsächlichen Ladungstransfer. Ein Wert von ca. 25 deutet auf eine stark ionische GIV hin, zumal er in guter Übereinstimmung mit dem in H_2SO_4 conc. erzielten Wert steht (51) und diese GIV den Standardtyp eines Graphitsalzes, d.h., einer überwiegend ionischen Graphitverbindung, darstellt.

* Die elektrochemische Intercalation in Pyridin-Elektrolyten wurde mit Cyclovoltammetrie überprüft und bestätigt.

Zusammenfassend läßt sich feststellen:

Der $(R_o/R)_{\max}$ -Wert von ca. 25, die nahezu völlige Unabhängigkeit dieses Werts von den verwendeten, einwertigen Kationen, die starke Solvatation und die große Schichtaufweitung in DMSO (1160-1250 pm) in Verbindung mit den Ergebnissen der galvanostatischen Titration (nahezu 100%ige Ladungsausbeute bis einschließlich der Grenzstöchiometrie C_{24}) und cyclovoltammetrische Messungen (hohe Reversibilität) lassen es als gesichert erscheinen, daß die reduzierten, ternären GIV des Typs $M^+(DMSO)_yC_n^-$ als stark ionische Verbindungen vorliegen, d.h., daß es sich bei diesen GIV tatsächlich um Graphitsalze handelt.

Auch die GIV mit den anderen aprotischen Lösungsmitteln gehören zu den Graphitsalzen, mit der Einschränkung, daß es sich besonders bei den stark reduzierten Verbindungen um äußerst instabile Graphitsalze handelt.

2.3 Ternäre Anionen-GIV des Typs $C_n^+(solv)_yX^-$

2.3.1 Einleitung

Noch mehr als bei der Darstellung solvatisierter Kationen-GIV ist für die Synthese von $C_n^+(solv)_yX^-$ - GIV die elektrochemische Intercalation die Methode der Wahl.

Eine Möglichkeit, solche Verbindungen chemisch herzustellen, haben erst vor kurzem zwei Forschergruppen gleichzeitig aufgezeigt. Sie besteht darin, daß man zur Graphitoxidation Lösungen von Salzen mit oxidierend wirkenden Kationen - deren Reduktionsprodukt flüchtig ist - und oxidationsstabilen Anionen in geeigneten nichtwäßrigen Lösungsmitteln verwendet. Als intercalierend wirkende Salze haben sich sowohl $NO_2^+X^-$ als auch NO^+X^- ($X^- = BF_4^-, PF_6^-, SbF_6^-$) in Lösungsmittel wie TMS (61a,b) oder NM (62a,b) erwiesen.

Besondere Nachteile dieser Methode sind die relativ lange Reaktionszeit (bis zu 10 Tagen), die begrenzte Auswahl und die z.T. aufwendige Präparation der oxidierenden Salze, sowie die - wegen der Löslichkeit ziemlich begrenzte Anzahl geeigneter oxidationsstabiler Lösungsmittel.

Für die elektrochemische Intercalation stehen dagegen schon bisher eine Vielzahl meist käuflicher Salze mit oxidationsstabilen Anionen wie z.B. BF_4^- , PF_6^- , etc. oder ClO_4^- , NO_3^- , etc. zur Verfügung. Durch die Wahl eines geeigneten Kations läßt sich darüberhinaus meistens eine ausreichende Konzentration in einer Vielzahl von Lösungsmitteln erzielen - eine Zusammenstellung findet sich in Lit. (63).

Neben dem Anion muß auch das neutrale Lösungsmittel ausreichend oxidationsstabil sein; für die Graphitoxidation besonders geeignet sind PC, AN und NM (64a,b).

Weitere Vorteile sind die schon in Abschnitt 2.2.1 aufgezählten Fakten.

2.3.2 Ergebnisse und Diskussion

Zusammensetzung und Stabilität der ternären GIV $C_n^{+}(solv)_yX^{-}$

Besenhard und Fritz haben bereits 1972 (64b) nachgewiesen, daß die Graphitoxidation in nichtwäßrigen Elektrolyten stufig verläuft und daß dabei Graphitsalze der Grenzzusammensetzung $C_{24}^{+}X^{-}$ entstehen - nur mit ClO_4^{-} -Anionen kann die Oxidation noch weitergehen.

Aussagen über die Stabilität der oxidativ erzeugten GIV lassen sich eindeutig wiederum mit der Methode der galvanostatischen Titration erhalten.

Während bei einem C_{24} -Salz (Flockengraphit) in konz. H_2SO_4 die anschließende kathodische Rückreduktion zu nahezu 100%iger Ladungsausbeute führt, lassen sich - unter sonst gleichen Bedingungen - in $LiClO_4/PC$ -Elektrolyt nur noch ca. 60% der oxidativ umgesetzten Ladung wiederfinden (65).

Die hohe Selbstzersetzungsrate für Salze der Grenzzusammensetzung $C_{24}^{+}(PC)_yX^{-}$ hat folgende Gründe:

Das sehr hohe Endpotential ($> 2V$) und der intensive Kontakt der miteingelagerten Lösungsmittelmoleküle mit den oxidierten Graphitschichten (= starkes Ox-Mittel) führt zu einer irreversiblen Lösungsmitteloxidation mit gleichzeitiger partieller Reduktion der Graphitschichten.

Sehr viel beständiger sind dagegen wiederum Salze mit Stöchiometrien $n > 24$, da deren Endpotential im Bereich von ca. 1.5 V liegt.

Schichtabstände in $C_n^{+}(PC)_yX^{-}$ und strukturelle Überlegungen

Die große Instabilität der $C_{24}^{+}(PC)_yX^{-}$ -GIV mit einer "Halbwertszeit" von ca. 1h bedingt zur röntgenographischen Bestimmung der Schichtabstände wiederum eine rasche Meßtechnik (Diffraktometer) und Schutzgasatmosphäre zum Ausschluß von Luftfeuchtigkeit. Da von den zwei untersuchten Anionen, ClO_4^{-} und PF_6^{-} , die Graphitsalze mit dem letzteren am stabilsten waren, sind vor allem diese näher untersucht worden.

Der stufenförmige Potentialverlauf während der galvanostatischen Oxidation weist darauf hin, daß - in Analogie zu den sauren Graphitsalzen $C_n^+(HX)_yX^-$ (→ Kap.4.) und den neutralen Graphitsalzen $M^+(DMSO)_yC_n^-$ (→ Kap.2.2) - bestimmte Zusammensetzungen wiederum dadurch ausgezeichnet sind, daß einphasige Bereiche vorliegen, die einer bestimmten Stufe entsprechen.

Ausgehend von der Grenzstöchiometrie $C_{24}^+(PC)_yX^-$ wurden nacheinander die Salze C_n^+ ($n = 48, 72, 96, 120$), die z.T. als Potential-Sprünge erkennbar sind, elektrochemisch in KPF_6/PC -Elektrolyt synthetisiert und anschließend sofort die 001-Reflexe vermessen. Das Ergebnis ist in Tab.8 zusammengefaßt.

C_n^+	Identitätsperiode I_c (pm)	Schichtaufweitung d_i (pm)
C_{24}^+	(1410)	1075
C_{48}^+	1740	1070
C_{72}^+	2076	1071
C_{96}^+	2408	1068
C_{120}^+	2746	1071

Tab.8 Identitätsperioden I_c und Schichtaufweitungen d_i für $C_n^+(PC)_yPF_6^-$

Von den C_{24} -Verbindungen konnte wegen deren große Selbstzersetzungsrate kein phasenreines Diffraktogramm erhalten werden.

Benachbarte Identitätsperioden der GIV $C_{24n}^+(PC)_yPF_6^-$ mit $n = 1$ bis 5, unterscheiden sich wiederum ziemlich genau um ca.335 pm, wie es das klassische Stufenmodell fordert.

Die Behauptung, daß die kleinste experimentell bestimmte I_c für C_{24}^+ einer 1.Stufe entspricht, stützen einerseits weitere elektrochemische Messungen (Galvanostatik, Cyclovoltammetrie), andererseits der Vergleich mit den DMSO-solvatisierten Kationen-GIV.

Für die entsprechenden ClO_4^- -Verbindungen der 2. Stufe, $\text{C}_{48}^+(\text{PC})_y\text{ClO}_4^-$, beträgt die experimentell bestimmte Identitätsperiode 1730 pm und ist damit ähnlich dem Wert für die entsprechende PF_6^- -Verbindung mit 1740 pm.

Die Schichtaufweitung (Intercalatschichtdicke) d_i mit ca. 1070 pm ist sehr hoch, im Vergleich zu den sauren Graphitsalzen $\text{C}_n^+(\text{HX})_{2-3}\text{X}^-$ mit ca. 460 pm und deutet auf eine stärkere Solvation hin.

Eine analoge Berechnung wie für die DMSO-solvatisierten Kationen-GIV (→ Kap. 2.2.2) ergibt, daß die durch die Intercalation erzielte Volumenzunahme ausreicht, 4.35 Moleküle PC pro intercaliertes Anion miteinzulagern. Dies läßt auf tetraedrische Koordination der Anionen schließen, obwohl man wegen der ausgeprägten Donor-Eigenschaften von PC eher von solvatisierten Graphitschichten sprechen sollte.

Obige Ergebnisse wurden 1980 auf der 3. Intern. Kohlenstofftagung "Carbon '80" in Baden-Baden vorgetragen (66).

Interessanterweise wurde auf derselben Tagung von einer anderen Forschergruppe aus Nancy/Frankreich ebenfalls über die chemische und elektrochemische Intercalation von PF_6^- in Graphit mit NM und PC als Lösungsmittel berichtet (67). Diese Autoren kamen zwar gleichfalls zu dem Ergebnis, daß es sich bei den GIV $\text{C}_{48}^+(\text{NM})_y\text{PF}_6^-$ und $\text{C}_{48}^+(\text{PC})_y\text{PF}_6^-$ um Verbindungen der 2. Stufe handelt, meinten aber, daß in beiden GIV die Intercalatschichtdicke d_i 435 pm wäre, was einer I_c von 770 pm für die 1. Stufe entspricht. Dies wiederum würde bedeuten, daß pro intercaliertes Anion nur ca. 2 Lösungsmittelmoleküle miteingelagert werden, im Gegensatz zur oben prognostizierten tetraedrischen Koordination von PC!

Diffraktogramme bzw. röntgenographische Daten wurden von diesen Autoren allerdings nur von den NM-solvatisierten GIV der 2. bis 5. Stufe gezeigt; von den PC-solvatisierten GIV wurden nur die Zahlenwerte $I_c = 770$ pm und $y = 2$ angegeben.

Während die Ergebnisse der Nancy-Gruppe für die NM-solvat. GIV inzwischen auch von anderen Forschern annähernd bestätigt wurden (62a,b, 68), sind diejenigen für die elektrochemisch erzeugten, PC-solvat. GIV eindeutig auch von anderen Forschern widerlegt worden. In einer röntgenographisch aufwendigen Arbeit (Berechnung von Strukturfaktoren), kombiniert mit thermogravimetrischen Messungen haben Jobert et al (69) die in dieser Arbeit experimentell bestimmten Identitätsperioden für die PC-solvat. GIV der 1. und 2. Stufe mit tetraedrischer Koordination der Solvatmoleküle um PF_6^- voll bestätigt!

Ein Modell für die Anordnung der PC-Moleküle in der Inter-calatschicht zeigt Abb.8 .

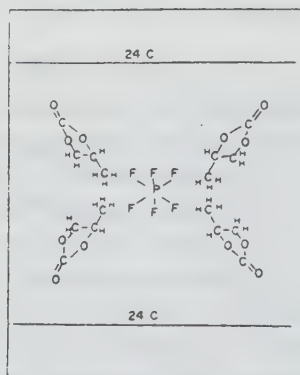


Abb.8 Modell für die PC-Solvatation in $\text{C}_{24}^+(\text{PC})_4\text{PF}_6^-$ (69)

Daraus ist ersichtlich, daß die endständigen O-Atome mit ihrem Donorvermögen in Richtung der positiven C-Schichten orientiert sind, sodaß die Bezeichnung von solvatisierten Graphitschichten in der Tat eher gerechtfertigt ist.

Elektrische Leitfähigkeit

Die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit in Schichtrichtung während der elektrochemischen Intercalation wurde wiederum mittels der Testfaser Celion GY 70 bestimmt.

In Tab.9 ist der Wert $(R_o/R)_{\max}$, der proportional der maximalen Leitfähigkeitssteigerung in Schichtrichtung ist, für eine Reihe von Anionen-GIV mit PC- und NM-Elektrolyten angegeben.

Intercalierte Anionen/Solvatmoleküle	Grenzstöchiometrie*	$(R_o/R)_{\max}$	Schichtaufweitung d_i (pm) *
$\text{BF}_4^- / y \text{ PC}$	C_{24}^+ (64b)	20	
$\text{PF}_6^- / 4 \text{ PC}$	C_{24}^+ (64b)	21	1070
$\text{AsF}_6^- / 4 \text{ PC}$	C_{24}^+ (64b)	24	1080
$\text{SbF}_6^- / 4 \text{ PC}$	C_{24}^+ (64b)	20-23	1090
$\text{PF}_6^- / 2 \text{ NM}$	C_{23}^+ (62b)	21	765 (62b) bzw. 770 (67) bzw. 775 (62a)
$\text{HSO}_4^- / \text{H}_2\text{SO}_4$	C_{24}^+ (12)	23-25	469 (12)

Tab.9 Max. Leitfähigkeitssteigerung von Celion GY 70 Einzel-
faser durch Intercalation mit $\text{X}^-(\text{solv})_y$ bei Raumtemp.
* best. an Präparaten aus Naturgraphit bzw. Graphitfolie

Eine wesentliche Abhängigkeit der erzielbaren, maximalen Leitfähigkeitssteigerung von der Anionensorte ist nicht erkennbar. Der Wert von 20-24 für $(R_o/R)_{\max}$ liegt im Rahmen der sauren und ionischen Graphitsalze $\text{C}_n^+(\text{HX})_{2-3}\text{X}^-$ (51) und beweist damit auch den Salzcharakter der oxidierten, neutralen GIV des Typs $\text{C}_n^+(\text{solv})_y\text{X}^-$.

Auch in weniger stark solvatisierenden Lösungsmitteln wie z.B. NM, bleibt der ionische Charakter dieser Verbindungen offensichtlich erhalten, wie der $(R_o/R)_{\max}$ -Wert von 21 zeigt.

In derart ionischen GIV hat dann auch eine Änderung der Intercalatschichtdicke d_i offenbar keinen Einfluß mehr auf die Schichtleitfähigkeit, wie die $(R_o/R)_{\max}$ -Werte für $C_{24}^+(H_2SO_4)_yHSO_4^-$ mit $d_i = 469$ pm und $C_{24}^+(PC)_4PF_6^-$ mit $d_i = 1070$ pm in Tab.9 zeigen.

Die von verschiedenen Autoren immer wieder propagierte höchste elektrische Leitfähigkeit für binäre " C_nAsF_5 "-GIV (30, 32a,b) kann für die ternäre, ionische $C_{24}^+(PC)_4AsF_6^-$ -GIV nicht bestätigt werden; der $(R_o/R)_{\max}$ -Wert von 24 liegt im üblichen Rahmen.

Auch die Tatsache, daß Donor-GIV (= reduzierte GIV) schlechter in Schichtrichtung leiten sollen, als Acceptor-GIV (= oxidierte GIV) (27a,b,28), kann für die solvatisierten, neutralen Graphitsalze nicht bestätigt werden; in beiden Fällen liegen die $(R_o/R)_{\max}$ -Werte im Bereich von 20-25.

3. Unsolvatisierte Graphitsalze

- Elektrochemische Intercalation in SO_2ClF -Elektrolyten

3.1 Einleitung

Die spektakulären Berichte von Vogel et al. über elektrische Schichtleitfähigkeiten der Graphit/ AsF_5 -GIV in der Größenordnung von Cu (30, 32a,b, 70a) oder sogar Ag (70b,c) haben zu einer Vielzahl von Arbeiten gerade über dieses Intercalationssystem geführt.

Leider sind diese Publikationen i.a. dadurch geprägt, daß nur die physikalischen Effekte herausgestellt und interpretiert werden und möglichst wenig oder gar nichts über den chemischen Aufbau (Stöchiometrie, ionisch, kovalent, molekular) ausgesagt wird (71-75). Bis heute differieren die Ergebnisse der einzelnen Forschungsgruppen erheblich voneinander, sowohl was die Zuordnung Stöchiometrie/Stufe betrifft, aber noch mehr, was die chemische Natur der Gesamtspezies anbelangt. Während nämlich Selig/Ebert (76) und Fischer (77) auf überwiegend molekulares AsF_5 schlossen, favorisierten Bartlett et al. einen ionischen Aufbau aus AsF_6^- -Ionen als Gast (78).

In der letztgenannten Arbeit wird auch zum erstenmal von einem Graphitsalz $\text{C}_8^+\text{AsF}_6^-$ berichtet, das mittels einer Suspension aus $\text{O}_2^+\text{AsF}_6^-$ in SO_2ClF synthetisiert wurde.

Dies führte zu der Idee, statt des exotischen und stark oxidierend wirkenden Kations O_2^+ ein oxidationsstabiles Kation zu verwenden und die AsF_6^- -Intercalation elektrochemisch durch anodische Graphit-Intercalation in SO_2ClF -Elektrolyten durchzuführen.

In dieser Arbeit wird zum erstenmal über die Elektointercalation von Graphit in Elektrolyten aus SO_2ClF als Lösungsmittel und $\text{NBu}_4\text{PF}_6^-$ sowie $\text{NBu}_4\text{AsF}_6^-$ -Salzen berichtet. Insbesondere interessierte dabei, ob bei der elektrochemischen Darstellung ebenfalls unsolvatisierte Graphitsalze entstehen, ob die Grenzstöchiometrie tatsächlich $\text{C}_8^+\text{AsF}_6^-$ ist, wie die Zuordnung

Stöchiometrie/Stufe ist und schließlich ob die elektrische Leitfähigkeit bei den C_nAsF_6 -Salzen tatsächlich höher als bei anderen Graphitsalzen ist.

3.2 Ergebnisse und Diskussion

Zuordnung Stöchiometrie/Gewichtszunahme

Ob eine Intercalationsreaktion überhaupt stattfindet, läßt sich durch cyclovoltammetrische Messungen sehr schnell entscheiden.

Die Cyclovoltagramme (CV) für Graphitfolie und Pt-Draht in 0.1 M NBu_4PF_6/SO_2ClF und 0.04 M NBu_4AsF_6/SO_2ClF sind in Abb. 9 und 10 dargestellt.

Den Kurven ist zu entnehmen, daß im Falle des Graphits - im Gegensatz zu Pt - bereits bei ca. 800 mV eine anodische Reaktion einsetzt und daß bei der nachfolgenden Rückreaktion der für Intercalationsreaktionen typische "Auslagerungs-Peak" kommt. Der anschließend im Potentialbereich < 300 mV registrierbare, steil ansteigende kathodische Stromfluß ist auf irreversible Elektrolyt-Zersetzung (Lösungsmittel-Zersetzung) zurückzuführen.

Die Cyclovoltagramme wurden übrigens erst beim jeweiligen Ruhepotential (E_R) der Arbeitselektrode in Richtung Oxidation gestartet, da sonst im Potentialbereich zwischen 0 V und E_R bereits ein kathodischer Strom fließt.

Den Potential-Verlauf bei der galvanostatischen Oxidation von Graphitfolie in 0.035 M NBu_4AsF_6/SO_2ClF zeigt Abb.11.

Auffallend ist der - im Vergleich zur HSO_4^-/H_2SO_4 -Intercalation - relativ gering ausgeprägte Stufenverlauf des Potentials; er ähnelt in dieser Hinsicht eher jenem in organischen Elektrolyten mit ihren ebenfalls hohen Elektrolytwiderständen (IR-Abfall). Deutlich ist aber ein Potential-Knick bei C_{24}^+ und der steile Potentialanstieg im Bereich von C_{12}^+ erkennbar;

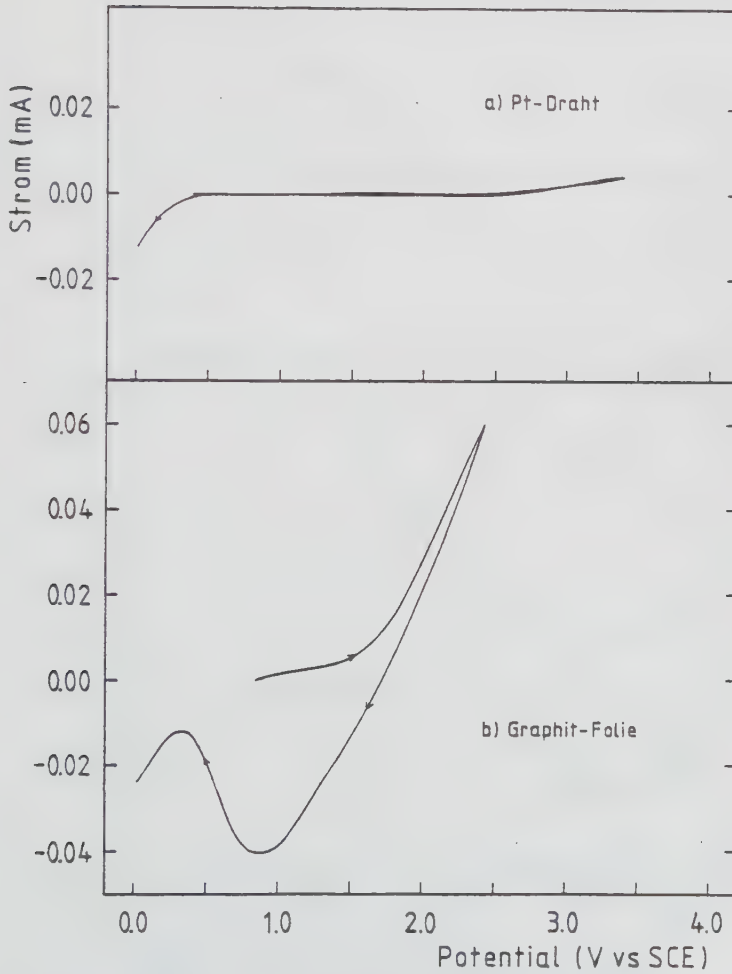


Abb.9 Cyclovoltogramme von a) Pt-Draht und b) Graphitfolie
 Elektrolyt: 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{SO}_2\text{ClF}$;
 $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$; $T = 268 \text{ K } (-5^\circ\text{C})$

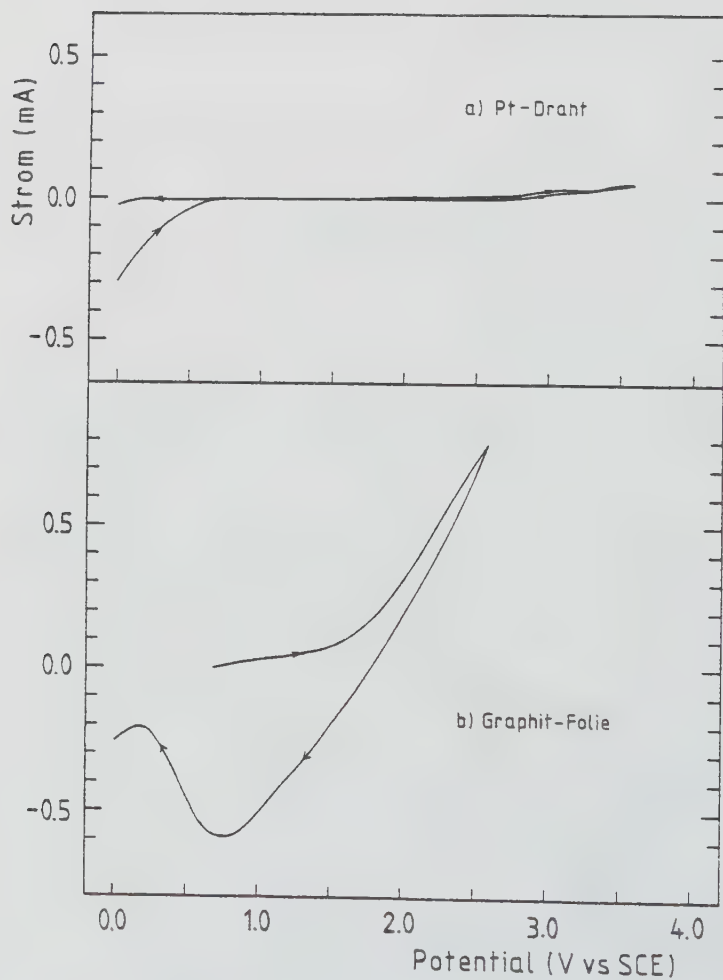


Abb.10 Cyclovoltogramme von a) Pt-Draht und b) Graphitfolie
 Elektrolyt: 0.035 M $\text{NBu}_4\text{AsF}_6/\text{SO}_2\text{ClF}$;
 $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$; $T = 268 \text{ K } (-5^\circ\text{C})$

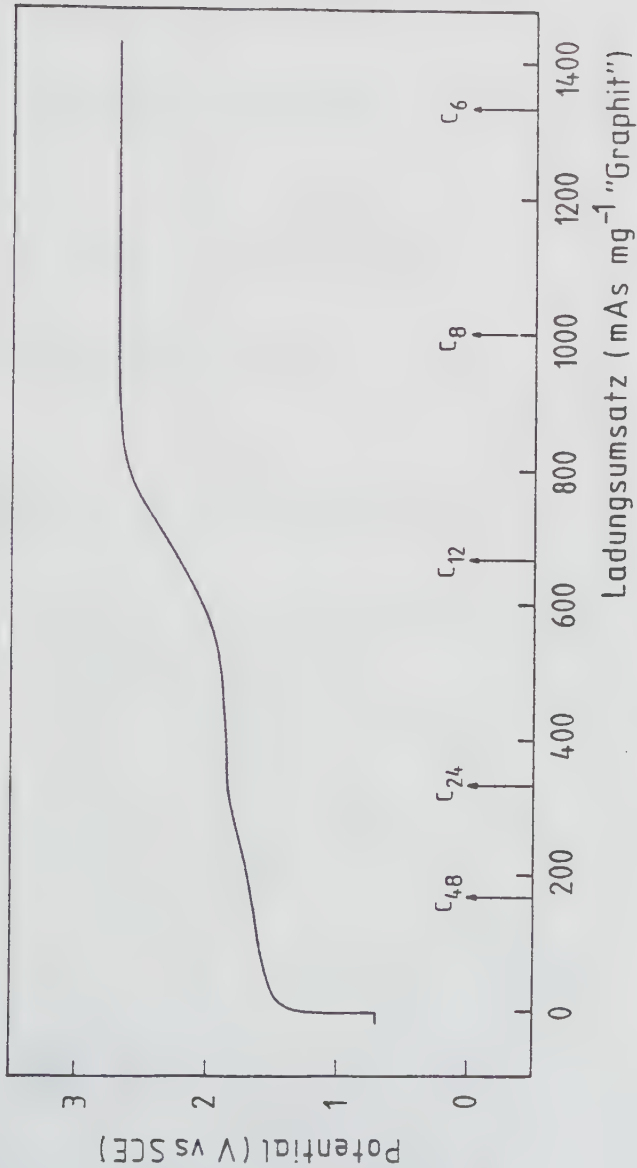
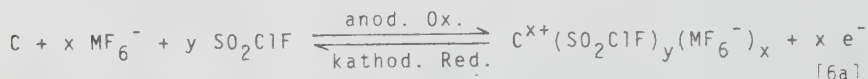


Abb.11 Galvanostatische Oxidation von Graphitfolie in
 0.035 M $\text{NBu}_4\text{AsF}_6/\text{SO}_2\text{ClF}$; $i = 200 \mu\text{A cm}^{-2}$
 $T = 275 \text{ K } (+2^\circ\text{C})$

bei der theoretischen Stöchiometrie C_8^+ ist dagegen keine ausgeprägte Potentialstufe vorhanden.

Cyclovoltammetrie und Galvanostatik zeigen eindeutig, daß Graphit in SO_2ClF -Elektrolyten anodisch intercaliert wird. Die Intercalationsreaktion läßt sich somit durch folgende Gleichung allgemein formulieren:



bzw.



mit $\frac{1}{x} = n$ und $M = P, As$

Die zwei beherrschenden Probleme in dieser Reaktion sind die Solvation ($y > 0$) und die Grenzstöchiometrie (Maximalwert von x bzw. Minimalwert von n).

Die Frage solvatisiert ($y > 0$) oder unsolvatisiert ($y=0$) kann schon durch einfache gravimetrische Bestimmungen entschieden werden.

Trägt man nämlich die relative Gewichtszunahme durch Inter-

calation $\frac{\Delta m}{m_0} = \frac{m_i - m_0}{m_0}$ [7] (m_0 = Ausgangsgraphit-Masse ; m_i = GIV -

Masse) gegen den Ladungsumsatz bei galvanostatischer Oxidation (proportional der Stöchiometrie n) auf, so differieren die $\frac{\Delta m}{m_0}$ - Werte für solvatisierte GIV erheblich von den unsolvatisierten GIV (Molmasse $AsF_6^- = 188.9$, Molmasse $SO_2ClF = 118.6$).

Auch die Frage der Grenzstöchiometrie läßt sich auf diese Weise klären.

In Abb.12 sind die experimentell bestimmten relativen Gewichtszunahmen für elektrochemisch erzeugte C_nPF_6 -GIV gegen die berechnete Stöchiometrie C_n aufgetragen.

Aus der Lage der Meßpunkte geht eindeutig hervor, daß unsolvatisierte C_nPF_6 -GIV vorliegen.

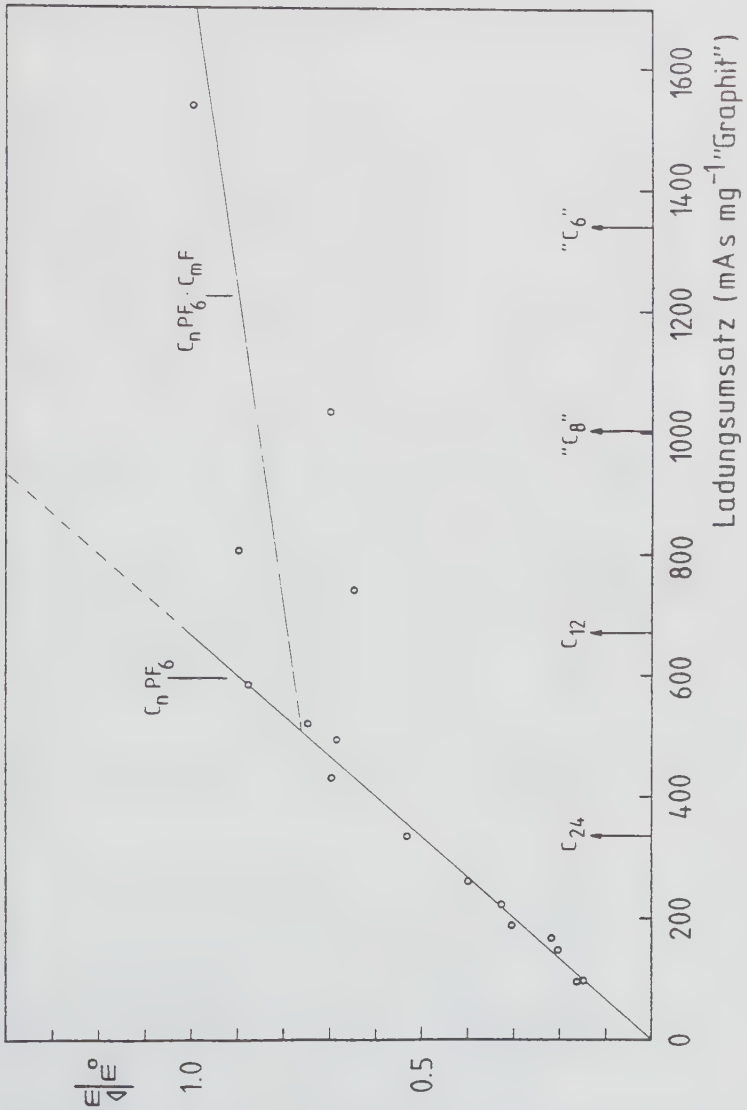


Abb. 12 Relative Gewichtszunahme für $C_n PF_6$ -GIV in Abhängigkeit vom Ladungsumsatz (Stöchiometrie)

Eine gravimetrische Bestimmung läßt natürlich i.a. keine Aussage über die tatsächliche Zusammensetzung (ionisch, teil-ionisch, kovalent) der intercalierten Spezies zu.

Es sei aber darauf hingewiesen, daß der Elektrolyt nur NBu_4^+ - und AsF_6^- - Ionen, sowie SO_2ClF -Moleküle enthalten sollte. Es ist außerdem bekannt, daß AsF_6^- -Ionen ziemlich oxidationsstabil sind und bei der Graphitoxidation bis zu einem Salz der Zusammensetzung $\text{C}_{24}^+\text{AsF}_6^-$ (Potential $< 2 \text{ V vs SCE}$) unbedingt stabil bleiben. Die gravimetrische Bestimmung bei der elektrochemischen Intercalation erlaubt somit eher einen Rückschluß auf die tatsächliche Zusammensetzung, als bei der chemischen Intercalation von AsF_5 , da in diesem Fall ja AsF_5 als Oxidationsmittel wirkt und damit zum Teil auf jeden Fall zersetzt wird.

Bis zur Stöchiometrie $\text{C}_{24}^+\text{PF}_6^-$ stimmen die experimentell bestimmten $\frac{\Delta m}{m_0}$ - Werte sogar nahezu ideal mit den theoretischen Werten für C_nPF_6 überein. Im Bereich $\text{C}_{24}-\text{C}_{12}$ streuen die Werte stärker, knicken dann im Bereich von ca. C_{12} stark ab und verlaufen dann für Stöchiometrien $< \text{C}_{12}$ annähernd parallel zur theoretischen Geraden für eine postulierte " C_nF "-Bildung.

Eine gravimetrische Bestätigung eines C_8PF_6^- -Salzes ist bei dieser Methode jedenfalls nicht erhalten worden.

In Abb.13 ist das Ergebnis für C_nAsF_6^- -GIV dargestellt. Daraus ist ersichtlich, daß auch die C_nAsF_6^- -GIV eindeutig unsolvatisiert ist.

Bei dieser GIV verlaufen die experimentell bestimmten $\frac{\Delta m}{m_0}$ -Werte nicht nur bis C_{24} , sondern bis zu C_{12} kongruent mit der theoretischen Geraden für C_nAsF_6^- . Dann allerdings knicken die $\frac{\Delta m}{m_0}$ - Werte abrupt ab und verlaufen mit weitaus geringerer Streuung als bei den C_nPF_6^- -GIV parallel zu einer theoretischen Geraden. Während Bartlett et al. (78) für ihr chemisch in SO_2ClF oxidiertes C_nAsF_6^- -Salz gravimetrisch angeblich eine $\text{C}_8^+\text{AsF}_6^-$ -GIV gefunden haben wollen (Daten fehlen in der Veröffentlichung allerdings!), lassen die $\frac{\Delta m}{m_0}$ - Daten für die elektrochemisch synthetisierten C_nAsF_6^- -GIV nur $\text{C}_{12}\text{AsF}_6^-$ als Grenzzusammensetzung zu!

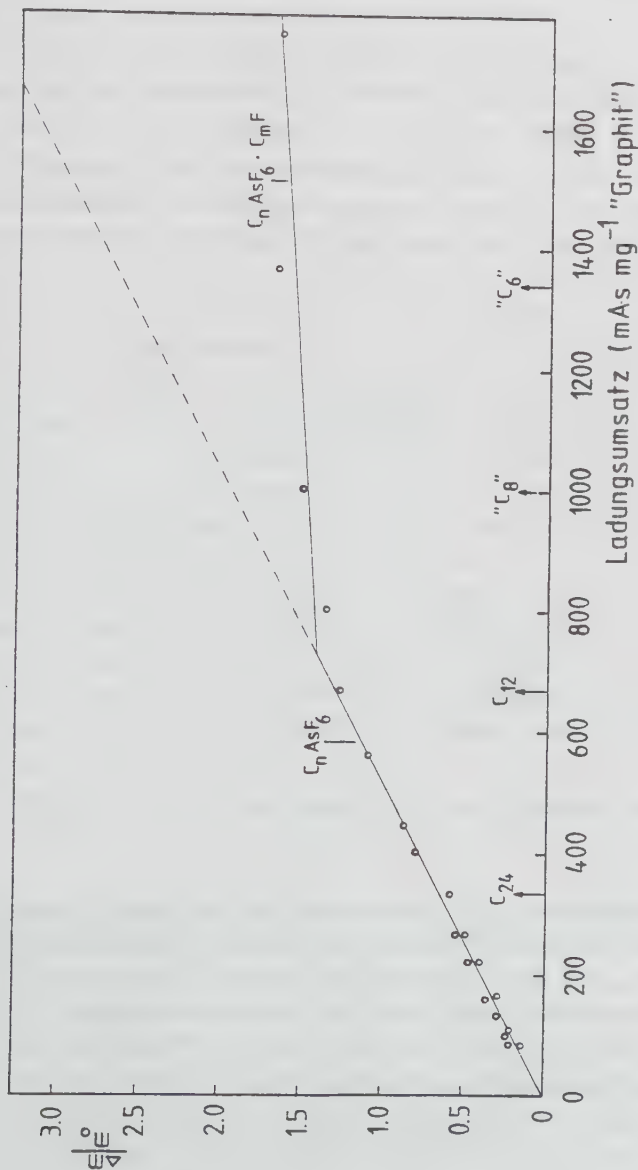


Abb.13 Relative Gewichtszunahme für $C_n \text{AsF}_6$ -GIV in Abhängigkeit vom Ladungsumsatz (Stöchiometrie)

Röntgen-Untersuchung

Zuordnung Stöchiometrie/Stufe

Wenn $C_{12}AsF_6$ tatsächlich die Grenzzusammensetzung ist, so sollte nach dem klassischen Stufenmodell $C_{24}AsF_6$ eine 2. Stufe und $C_{12n}AsF_6$ die Zusammensetzung einer n-ten Stufe sein.

In Tabelle 10 sind die aus den experimentell bestimmten 001-Reflexen berechneten Identitätsperioden und die Stufenzuordnung für $C_{12n}AsF_6$ -GIV mit $n = 1$ bis 5, sowie für die weiter-oxidierten GIV C_6 und C_8 aufgeführt.

Stöchiometrie	I_c (pm)	Stufe
" $C_{6.0}AsF_6$ "	799	1.
" $C_{7.7}AsF_6$ "	800	1.
" $C_{11.4}AsF_6$ "	800	1.
$C_{23.8}AsF_6$	1137	2.
$C_{35.0}AsF_6$	1474	3.
$C_{45.7}AsF_6$	1809	4.
$C_{57.0}AsF_6$	2145	5.

Tab.10 Identitätsperioden und zugehörige Stufe für C_nAsF_6 -GIV

Daß der Schichtabstand d_1 von ca. 800 pm der Identitätsperiode der 1. Stufe entspricht, ist zum einen gerechtfertigt durch die Tatsache, daß bei Überoxidation über C_{12}^+ hinaus kein kleinerer Schichtabstand mehr gefunden wird, zum anderen, daß sich die I_c der Salze $C_{12n}AsF_6$ mit $n = 1$ bis 5 entsprechend dem klassischen Stufenmodell aufbauen (Tab.10). Die Schichtaufweitung d_i durch elektrochemische AsF_6^- -Intercalation beträgt somit 465 pm.

Dieser Wert stimmt ausgezeichnet mit der Größe eines AsF_6^- -Ions überein (79) und schließt eine SO_2ClF -Solvatation eindeutig aus.

Zudem weicht die gefundene I_c der 1. Stufe von 800 pm nur geringfügig von dem von Bartlett et al. (78) für chemisch durch O_2^+ -Oxidation gefundenen Wert von 810 pm für das angebliche " $\text{C}_8^+\text{AsF}_6^-$ -Salz" der 1. Stufe ab.

Die Resultate dieser Arbeitsgruppe über C_nAsF_6 -GIV sind allerdings mit Vorsicht zu genießen, da die Daten und Interpretationen oft in sich widersprüchlich sind und zudem von Veröffentlichung zu Veröffentlichung andere Werte - besonders bzgl. stöchiometrischer Zusammensetzung und Schichtabstände - präsentiert werden.

So werden nur ca. 1 Jahr nach der Arbeit mit $\text{O}_2^+\text{AsF}_6^-$ (78) für den Schichtabstand der 1. Stufe für chemisch auf andere Weise (F_2 -behandlung von C_nAsF_5 bzw. AsF_5/F_2 -Einwirkung auf Graphit) synthetisierte C_nAsF_6 -GIV Werte von 786 pm für $\text{C}_{8.1}\text{AsF}_6$ bis 804 pm für $\text{C}_{13.1}\text{AsF}_6$ angegeben (80). Die Autoren weisen in dieser Arbeit dabei ausdrücklich noch darauf hin, daß der Schichtabstand im Graphit/ AsF_5 -System mit 810 pm größer ist als im entsprechenden Graphit/ AsF_6^- -System. In der Arbeit mit $\text{O}_2^+\text{AsF}_6^-$ stimmt der Schichtabstand für die 1. Stufe mit 810 pm für " $\text{C}_8^+\text{AsF}_6^-$ " dagegen haargenau mit den für das Graphit/ AsF_5 -System von Falardeau et al. zum erstenmal veröffentlichten Daten (81) überein.

Ein einphasiges C_{12}PF_6 -Salz im Diffraktogramm zu erhalten, gelang im Gegensatz zu den $\text{C}_{12}\text{AsF}_6$ -GIV allerdings nicht, sondern die 001-Reflexe entsprachen immer einem Gemisch aus 1. und 2. Stufe. Dagegen waren die C_{24}PF_6 -Diffraktogramme einphasig und entsprechen einer 2. Stufe mit $I_c = 1134$ (pm)

Für C_nPF_6 -GIV ergibt sich damit ein analoger Schichtabstand von ebenfalls 800 pm für intercalierte Graphitschichten.

Wie schon erwähnt und aus Tabelle 10 ersichtlich, ändert sich bei Überoxidation (über C_{12} hinaus) der Schichtabstand praktisch nicht mehr und die Diffraktogramme sind nicht von denjenigen einer 1. Stufe zu unterscheiden (Abb.14).

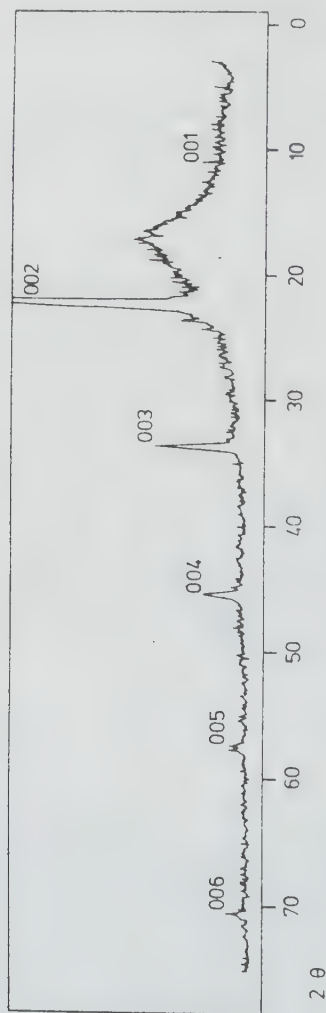


Abb.14 Diffraktogramm einer überoxidierten GIV " $C_{6.5}AsF_6$ "
Cu K_α ; 2°/min ; RT

Diffraktogramme von "feucht" verpackten GIV unterschieden sich übrigens nicht von denjenigen, die im Hochvakuum bei Raumtemperatur ca. 1/2 h "getrocknet" wurden. Allen C_nMF_6 -GIV der 1. und 2. Stufe war gemeinsam, daß sie bei Raumtemperatur im Röntgenstrahl relativ leicht zersetzt wurden; so war beim 2. Röntgendurchlauf das Diffraktogramm meist schon zweiphasig*.

Salze höherer Stufen und vor allem überoxidierte GIV waren dagegen stabiler.

Obwohl sich die Peaklage des intensivsten 002-Reflexes der 1. Stufe bei Überoxidation kaum mehr ändert - mit leichter Tendenz zu etwas kleineren d-Werten - so nimmt dessen Intensität aber erheblich ab, wie in Abb.15 dargestellt.

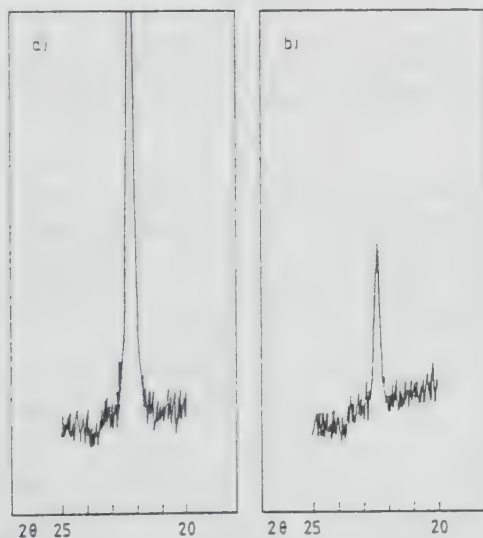


Abb.15 Vergleich der Intensität des 002/1.Stufe-Reflexes von
a) $C_{12}AsF_6$ und b) " C_3AsF_6 "; Cu K_α ; 2°/min; RT

*

Um saubere (einphasige) Röntgenaufnahmen von C_nMF_6 -GIV zu erhalten, ist ein schnelles Registrierverfahren unabänderlich; mit der Debye-Scherrer-Methode hat man keine Chance, in diesem System eine einphasige 1. Stufe zu erhalten. Dies gelingt erst wieder bei starker Überoxidation!

Galvanostatische Titration in SO_2ClF -Elektrolyten

Obschon sowohl die gravimetrischen Bestimmungen wie auch die Röntgenanalyse auf GIV der formalen Zusammensetzung $\text{C}_{12n}\text{MF}_6$ ($M = \text{P, As}$ und $n = 1, 2, 3, \dots$) hinweisen, ist damit natürlich noch nichts über die tatsächliche Zusammensetzung dieser GIV gesagt.

Eine einfache, aber sehr wirksame, elektrochemische Methode zum Nachweis ionischer GIV stellt die galvanostatische Ladungstitation dar (vgl. Abschnitt 2.2.2).

Falls nämlich $\text{C}_{12n}^+\text{MF}_6^-$ -Salze vorliegen, muß die Ladungsaubeute bei galvanostatischer Rückreduktion der oxidierten GIV zu Graphit im Bereich von mindestens 80% und höher liegen, wie bisherige Ergebnisse aus anderen Graphitintercalationssystemen zeigen (52).

Abb.16 zeigt den Potentialverlauf bei galvanostatischer Oxidation und anschließender Rückreduktion für eine $\text{C}_{24}\text{AsF}_6$ -GIV.

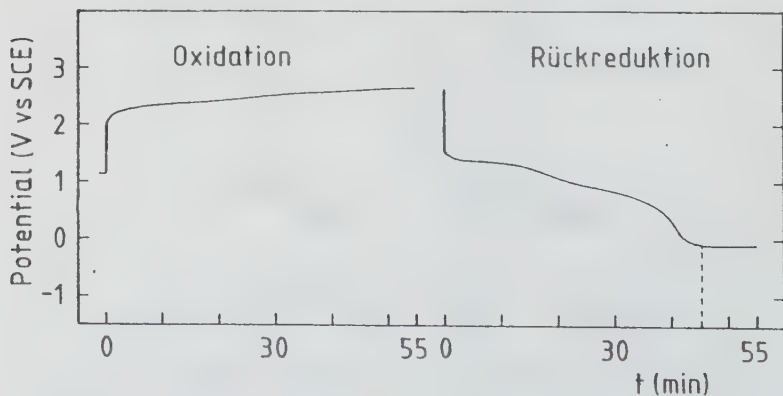


Abb.16 Galvanostatische Oxidation (bis $\text{C}_{24}\text{AsF}_6$) und sofortige Rückreduktion von Graphitfolie
 Elektrolyt: $0.035 \text{ M NBu}_4\text{AsF}_6/\text{SO}_2\text{ClF}$; $T = 275 \text{ K } (+2^\circ\text{C})$
 $i = 200 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$

In Tab.11 sind die auf diese Weise experimentell bestimmten Ladungsausbeuten bei sofortiger galvanostatischer Rückreduktion für eine Folge von $C_nPF_6^-$ und $C_nAsF_6^-$ -GIV zusammengestellt.

Stöchiometrie	Stufe	Ladungsausbeute in %
" $C_6PF_6^-$ "	1.	23
" $C_8PF_6^-$ "	1.	32
$C_{10}PF_6^-$	1.	46
$C_{12}PF_6^-$	1.	52
$C_{24}PF_6^-$	2.	84
$C_{48}PF_6^-$	4.	85
$C_{96}PF_6^-$	(8.)	85

Tab.11a Ladungsausbeute in % bei galvanostatischer Rückreduktion verschiedener $C_nPF_6^-$ -GIV in 0.1 M NBu_4PF_6/SO_2ClF 100 μA bei Oxidation; 150 μA bei Reduktion

Stöchiometrie	Stufe	Ladungsausbeute in %
$C_{12}AsF_6^-$	1.	58
$C_{18}AsF_6^-$	1./2.	80
$C_{24}AsF_6^-$	2.	83
$C_{48}AsF_6^-$	4.	88
$C_{72}AsF_6^-$	(6.)	88
$C_{108}AsF_6^-$	(9.)	88-90

Tab.11b Ladungsausbeute in % bei galvanostatischer Rückreduktion verschiedener $C_nAsF_6^-$ -GIV in 0.03 M NBu_4AsF_6/SO_2ClF 100 μA bei Oxidation und Reduktion

Aus den Daten ist ersichtlich, daß die Ladungsausbeute durch galvanostatische Titration in SO_2ClF -Elektrolyten bis zu einer Stöchiometrie $n \geq 24$ den für ionische GIV geforderten Werten entspricht.

Im Bereich C_{24} bis C_{12} sinkt die Ausbeute zunächst kaum - sie beträgt z.B. noch 80% für C_{18} - nimmt dann aber in der Nähe von C_{12} stark ab.

Der Wert von 52% für C_{12}PF_6 und 58% für $\text{C}_{12}\text{AsF}_6$ ist jedoch noch immer mehr, als für C_{24}^+ erforderlich (50% v. C_{12}) und entspricht formal einer ionischen GIV $\text{C}_{23.1}^+$ (104% von C_{24}^+) bzw. $\text{C}_{20.7}^+$ (116% von C_{24}^+). In Wirklichkeit ist der ionische Anteil jedoch noch höher, da die Ladungsausbeute für C_{24}MF_6 in diesem Elektrolyten nicht 100%, sondern nur 83-84% beträgt (Tab.11) - die C_{12} -GIV entsprechen somit $\text{C}_{19.4}^+$ - bzw. $\text{C}_{17.2}^+$ - Salzen.

Bei weiterer Oxidation nimmt die Ladungsausbeute kontinuierlich ab und erreicht für C_6 nur mehr 23%.

Rechnet man die experimentell bestimmten Ladungsausbeuten von Tab.11 auf die resultierende ionische GIV $\text{C}_n^+\text{MF}_6^-$ um - mit dem Korrekturfaktor für die tatsächliche Ausbeute von 83-84% für C_{24}^+ - so ergibt sich bei Überoxidation über C_{12} hinaus folgende Reihe:

Formale Stöchiometrie	"Titrierte e^-/C "	Resultierende ionische GIV
C_6	0.0456	$\text{C}_{21.9}^+$
C_8	0.0476	C_{21}^+
C_{10}	0.0546	$\text{C}_{18.3}^+$
C_{12}	0.0555	C_{18}^+

Tab.12 Korrelation formale (berechnete)GIV/resultierende ionische GIV nach galvanostatischer Titration in SO_2ClF -Elektrolyten

Die Ergebnisse der galvanostatischen Titration in SO_2ClF -Elektrolyten erlauben folgende Feststellungen:

Eindeutig ionisch aufgebaut sind die C_nMF_6 -GIV auf jeden Fall bis zur Stöchiometrie $\text{C}_{24}^+\text{MF}_6^-$.

Zwischen C_{24} und C_{12} steigt der ionische Anteil noch auf ca. C_{18}^+ , die Ladungsausbeute erreicht aber nie den für $\text{C}_{12}^+\text{MF}_6^-$ notwendigen Wert.

Bei Überoxidation über C_{12} hinaus bleibt der ionische Anteil annähernd konstant - mit leicht sinkender Tendenz - und entspricht in etwa dem eines C_{21}^+ -Salzes (Tab.12).

Die restliche, bei der Überoxidation hineingesteckte Ladungsmenge, ist in SO_2ClF -Elektrolyten nicht titrierbar.

Dies ist z.B. der Fall, wenn - wie die gravimetrische Analyse bereits andeutet - kovalente CF-Bindungen gebildet werden.

Daß so etwas im verwandten Graphit/ MF_5 -System ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) in der Tat stattfindet, haben Boehm et al. (82) durch ESCA- und IR-Messungen bereits gezeigt. Auch bei elektrochemischer Interkalation ist die Ausbildung kovalenter Bindungen bei Überoxidation in wäßrigen Mineralsäuren wie H_2SO_4 und HClO_4 schon seit längerem bekannt (83,84).

Die von Bartlett et al. behaupteten $\text{C}_8^+\text{MF}_6^-$ -Salze mit $\text{M} = \text{Os}, \text{Ir}, \text{As}$ (78,80) sind jedenfalls nach den bisherigen Ergebnissen kaum glaubwürdig. Dies auch schon allein deshalb, weil die Autoren eine solche Behauptung nur auf Gravimetrie und Elementaranalyse stützen. Diese beiden Methoden sind jedoch die dazu ungeeignetsten Mittel, da z.B. auch bereits teilweise zersetzte GIV (durch Redox-Prozesse) zum selben prozentualen Atomverhältnis führen können. Ferner ist sofort einleuchtend, daß mit diesen beiden Analysenmethoden unmöglich zwischen einer kovalenten C_nMF_6 -GIV und einer ionischen $\text{C}_n^+\text{MF}_6^-$ -GIV unterschieden werden kann.

Die elektrochemisch synthetisierten ionischen $C_n^+MF_6^-$ -GIV sind in SO_2ClF -Elektrolyten übrigens nicht beliebig stabil.

So sinkt die Ladungsausbeute für ein $C_{48}^+AsF_6^-$ -Salz von 88% bei sofortiger Rückreduktion (Tab. 11b) auf ca. 60% nach einstündiger Lagerung im Elektrolyten.

Ob dies auf eine hohe Selbstzersetzungsrate (Redox-Reaktion der oxidierten GIV mit SO_2ClF) oder auf Überführung ionischer Bindungen in kovalente CF-Bindungen zurückzuführen ist, kann durch galvanostatische Titration in SO_2ClF -Elektrolyten allein nicht entschieden werden.

Die thermische Stabilität der ionischen $C_n^+MF_6^-$ -GIV ist ebenfalls begrenzt (s.S. 69).

Dagegen verändert eine Vakuumbehandlung (ca. 10^{-6} bar; 1/2 h) bei Raumtemperatur die ionischen $C_nMF_6^-$ -GIV nicht, wie Testversuche - galvanostatische Titration in SO_2ClF -Elektrolyten und Röntgendiffraktometer-Analyse der 001-Reflexe von "feuchten" wie vakuumbehandelten C_{48}^+ -GIV - ergaben.

Elektrische Leitfähigkeit

Die von Vogel et al. propagierte hohe elektrische Schichtleitfähigkeit der C_nAsF_5 -GIV (30, 32a,b, 70a,b,c) konnte von anderen Forschungsgruppen bisher nicht verifiziert werden - deren Werte erreichen nur 50 bis 70% der Leitfähigkeit des OFHC-Kupfers (80,85-87).

Obwohl die C_nAsF_5 -GIV in Richtung der Graphitschichten damit allenfalls so gut leiten wie Al, ist dies im Vergleich zu anderen Intercalationssystemen immer noch herausragend.

Es ist deshalb von Interesse, ob elektrochemisch synthetisierte C_nAsF_6 -GIV ebenfalls hohe elektrische Leitfähigkeiten besitzen.

Der Widerstandsverlauf während der galvanostatischen Intercalation in SO_2ClF -Elektrolyten wurde wiederum in einem quasi-simultanen Meßverfahren (Kap.2 u.5) an Celion GY 70 Einzelfasern (PAN-Precursor) als "graphitisches" Testmaterial ermittelt.

In Abb. 17a ist der relative Widerstandsverlauf in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt und in Abb.17b - wegen der besseren Übersichtlichkeit - in doppelt logarithmischer Form aufgetragen.

Wie schon von anderen Intercalationssystemen (51) bekannt, nimmt der Widerstand zu Beginn der Reaktion sehr stark ab und sinkt dann mit zunehmender Einlagerungsdichte nur noch langsam bis zum Minimalwert ab. Danach bleibt er auch bei weiterer Ladungszufuhr sehr lange bei etwa diesem Minimalwert und steigt erst bei sehr starker Überoxidation (ab ca. C_3) langsam wieder an (Abb.17).

Bis auf den Unterschied, daß im wasserfreien SO_2ClF -Elektrolyten eine merkliche Widerstandszunahme erst bei extremer Überoxidation eintritt, gleicht der R/R_0 -Verlauf auffallend dem in wäßrigen Mineralsäuren (89).

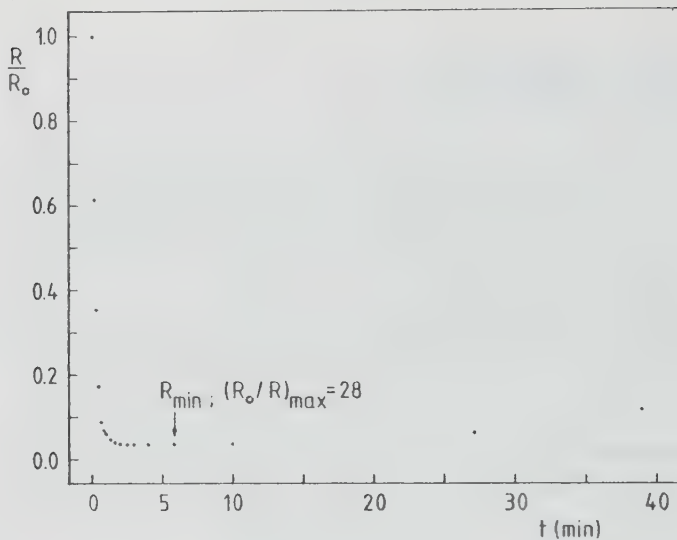


Abb.17a Relativer Widerstand von Celion GY 70 in Abhängigkeit von der Zeit bei galvanostatischer Oxidation
Elektrolyt: 0.035 M $\text{NBu}_4\text{AsF}_6/\text{SO}_2\text{ClF}$; $T = 268 \text{ K} (-5^\circ\text{C})$

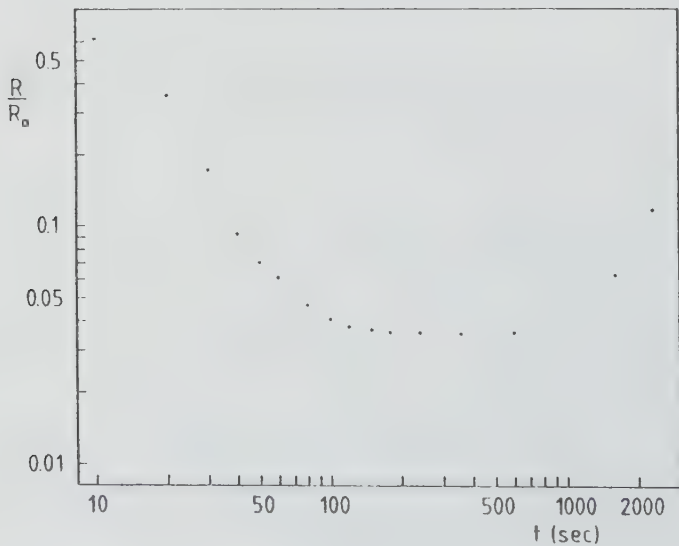


Abb.17b dto. Abb.17a ; doppelt logarithmische Darstellung

Während dieser Widerstands-Anstieg bei Überoxidation in wäßrigen Mineralsäuren mit der Bildung von Graphitoxid (kovalente CO-Bindungen) zusammenhängt (Kap.4), ist er im Graphit/NBu₄AsF₆-System sehr wahrscheinlich auf die Ausbildung kovalenter CF-Bindungen bei Überoxidation in SO₂ClF-Elektrolyten zurückzuführen.

Die aus dem Minimum der Widerstandskurve* in Abb.17b bestimmte maximale Leitfähigkeitssteigerung, ausgedrückt durch den Faktor $(R_o/R)_{\max} = R_o/R_{\min}$, beträgt 16 für C_nPF₆-GIV und 28 für C_nAsF₆-GIV. Da bereits ein "Leitfähigkeits-Steigerungsfaktor" von ca. 25 typisch für ionische Verbindungen der Zusammensetzung C₂₄⁺X⁻ ist (53,66,89), kann für C_nAsF₆-GIV ebenfalls ionische Zusammensetzung mit noch etwas größerer Ladungsträgerübertragung als in C₂₄⁺ angenommen werden - ionische Grenzzusammensetzung ca. C₁₈⁺ (Tab.12).

Die hervorragende Leitfähigkeit dieser elektrochemisch synthetisierten C_n⁺AsF₆⁻-GIV steht in krassem Gegensatz zu den Bartlett et al. publizierten Leitfähigkeitswerten für chemisch erzeugte "C_n⁺AsF₆⁻"- und C_nMF₆ (M = Os, Ir, Pt) - Verbindungen (80,87).

In Tab.13. sind einige Leitfähigkeitsdaten obiger Autoren im Vergleich zu elektrochemisch synthetisierte C_nAsF₆-GIV zusammengestellt.

★

Für Celion GY 70 Einzelfasern dieser Länge (3.4 cm) wird eine Zusammensetzung C₂₄⁺X⁻ nach ungefähr 1200 µAs erreicht (51); bei Oxidation mit 2 µA entspricht dies 10 min und entsprechend bei 20 µA einer Zeit von 1 min. Da R_{min} schon nach 2.5 min fast erreicht wird (Abb.17), entspricht dies - parasitäre Nebenströme ausgeschlossen - einer Stöchiometrie von ca. C₁₀AsF₆, mit einem ionischen Anteil von ca. C₁₈⁺AsF₆⁻ (Tab.12).

GIV	Stufe	σ / σ_0	Methode	Lit.
$C_{7.9}AsF_5$	1.	12.1	AsF_5 Gasphasenreaktion	87
$C_{12.7}AsF_5$	1.	11.3		80
$C_{16.0}AsF_5$	2.	11.6-12.2		87
$C_{24.8}AsF_5$	3.	12.4		87
$C_{39.7}AsF_5$	4.	11.8		87
$C_{7.8}AsF_6$	1.	1.5	$AsF_5 + F_2$ $1.C_nAsF_5/2.F_2$	80
$C_{11.0}AsF_6$	1.	2.2		80
$C_{12.7}AsF_6$	1.	0.5		80
$C_{14.6}AsF_6$	1./2.	4-6	$O_2^+AsF_6^-/SO_2ClF$ und $O_2^+AsF_6^-$ (Pulver)	87
$C_{30.9}AsF_6$	2./3.	11.1		87
ca. $C_{10}AsF_6^*$	1.**	14***	Anod. Oxidation in 0.035 M NBu_4AsF_6/SO_2ClF	-

Tab.13 Vergleich der rel. elektrischen Leitfähigkeit σ / σ_0 von C_nAsF_5 , C_nAsF_6 (chem.) und C_nAsF_6 (elektrochem.).

* Celion GY 70-Einzelfaser, sonst HOPG

** röntgenographisch bestimmt, sonst makroskopisch aus Schichtaufweitung

*** berechnet nach $\sigma / \sigma_0 = 0.5 (R_0/R)_{\max}$ (siehe Abschnitt 5)

In obiger Tabelle fällt folgendes auf:

- Die C_nAsF_5 -GIV ergeben für die 1. bis 4. Stufe dieselbe Leitfähigkeitssteigerung mit $\sigma / \sigma_0 = 12$.

- Die nach Bartlett et al. synthetisierten C_nAsF_6 -GIV leiten auch nach Intercalation mit $\sigma/\sigma_0 \approx 2$ für AsF_5/F_2 -behandelte und 0.5 (!) für nachfluorierte C_nAsF_5 -Proben kaum besser oder sogar schlechter als vorher.
- Mit $O_2^+AsF_6^-/SO_2ClF$ -Suspension bzw. mit $O_2^+AsF_6$ -Pulver allein wurde offensichtlich keine 1. Stufe erhalten (vgl. aber Lit.78!) oder der σ/σ_0 -Wert war so schlecht, daß er nicht publiziert wurde. Ein Wert von ca. 5 für ein Gemisch aus 1. und 2.Stufe ist ebenfalls nicht besonders gut für angeblich ionische GIV.
Erst bei höheren Stufen (hier 2./3.) entspricht σ/σ_0 mit 11 dem Wert von C_nAsF_5 .
- Die elektrochemisch erzeugten C_nAsF_6 -GIV leiten mit $\sigma/\sigma_0 = 14$ dagegen hervorragend und liegen nicht nur im Bereich der von anderen ionischen GIV bekannten Werte, sondern sogar noch darüber.

Als Ursache für die schlechte elektrische Leitfähigkeit der von Bartlett et al. chemisch erzeugten C_nAsF_6 -GIV kommt eigentlich nur eine - neben der Intercalation - gleichzeitig ablaufende Graphitfluorid-Bildung (mit kovalenten CF-Bindungen) in Frage - vgl. insbesondere den σ/σ_0 -Wert von 0.5 (!) für nachfluorierte C_nAsF_5 -GIV.

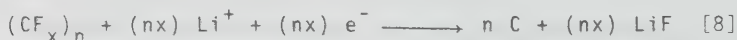
Die elektrochemisch erzeugten C_nAsF_6 -GIV leiten dagegen selbst bis zu einer Stöchiometrie $C_{12}-C_{10}$ noch hervorragend. Der ionische Ladungsanteil entspricht nach der galvanostatischen Titration in SO_2ClF -Elektrolyten allerdings nur einem Graphitsalz von maximal ca. C_{18}^+ (Tab.12). In welcher Form die restliche Ladungsmenge gespeichert ist, kann bisher nicht gesagt werden. Sicher ist nur, daß - im Gegensatz zu den GIV von Bartlett et al. - erst bei extremer Überoxidation ein so hoher Anteil an kovalenten CF-Bindungen erzeugt wird, daß die elektrische Leitfähigkeit (Abb.17) stark abnimmt.

Galvanostatische Titration in organischen Elektrolyten

Während bei Rückreduktion in SO_2ClF -Elektrolyten nur die leicht reversiblen ionischen Ladungsanteile der oxidierten Graphitschichten erfaßt werden, kann bei Rückreduktion in organischen Elektrolyten ein größeres Spektrum des tatsächlichen Oxidationsgrades der Graphit-Kohlenstoff-Atome bestimmt werden.

So lassen sich sowohl im Graphitoxid (GO), $\text{C}_n\text{O}_x\text{H}_y$, kovalente CO -Bindungen (52) als auch in Graphitfluorid (GF), $(\text{CF}_x)_n$, kovalente CF -Bindungen (90) bei der galvanostatischen Reduktion in organischen Elektrolyten (z.B. LiClO_4/PC , DME und DMSO) "titrieren".

Im Falle des GF wurde diese Reaktion zunächst als



formuliert. Genauere Untersuchungen von Watanabe und Morigaki (91) haben jedoch ergeben, daß bei der elektrochemischen Reduktion wahrscheinlich eine ternäre GIV nach

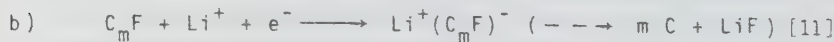


gebildet wird.*

Die kathodische Reduktion in organischen Elektrolyten für überoxidierte C_nAsF_6 -GIV ($n \leq 24$) läßt sich demzufolge für den ionischen Anteil als



und für den kovalenten Anteil als



formal formulieren.

★

Aufgrund dieser elektrochemischen Reduktionsmöglichkeit (Entladereaktion) sind sowohl GO (92) als auch GF (93) als positive Elektroden in Primärzellen mit organischen Elektrolyten vorgeschlagen worden - zur kommerziellen Anwendung in Li -Primärbatterien mit hoher praktischer Energiedichte (290 mWhg^{-1}) ist bisher allerdings nur nichtstöchiometrisches $(\text{CF}_x)_n$, mit $x < 1$ gelangt (94).

Für salzartige $C_n^+MF_6^-$ -GIV ($n \geq 24$) sollte die Ladungsausbeute damit in etwa mit den Ergebnissen in SO_2ClF -Elektrolyten übereinstimmen; für weiter oxidierte (fluorierte) GIV müßte die Ladungsausbeute deutlich höher liegen.

In Tabelle 14 sind die Ergebnisse der galvanostatischen Titration in 1 M $LiClO_4/PC$ von unterschiedlich weit oxidierten C_nAsF_6 -GIV zusammengefaßt.

Stoichiometrie nach Ox. in $NBu_4AsF_6-SO_2ClF$	Stufe	Ladungs-Ausbeute in % * bei Red. in 1 M $LiClO_4/PC$	"Titrierte e^-/C "	Stoichiometrie laut Titration
" $C_{1.85}^+$ "	(1.)	16	0.0865	$C_{11.6}$
" $C_{5.5}^+$ "	1.	46	0.0836	$C_{12.0}$
" $C_{12.0}^+$ "	1.	83	0.0692	$C_{14.5}$
$C_{22.6}^+$	2.	90	0.0398	$C_{25.1}$
$C_{47.6}^+$	4.	ca. 100	0.0210	$C_{47.6}$
$C_{51.3}^+$	4.	ca. 100	0.0195	$C_{51.3}$

Tab.14 Ladungsausbeute bzw. Oxidationsgrad verschiedener C_nAsF_6 -GIV bei Reduktion in 1 M $LiClO_4/PC$;
Proben ca. 1/2 h HV/RT getrocknet
I = 100 μA ; Graphitfolie: ca. 1-1.5 mg
* bestimmt bei -1.75 V vs SCE

Bei C_{24}^+ entspricht die Ladungsausbeute mit 90 bis 100 % den für rein ionische GIV erwarteten Werten, wobei die Ausbeute noch ca. 10 % besser ist als in SO_2ClF -Elektrolyten (Tab.11).

In der Nähe von C_{12} ändert sich das bisherige Verhalten deutlich: die Ladungsausbeute ist nicht mehr konstant bei 90 bis 100 %, sondern sinkt auf ca. 80 %. Bei den überoxidierten GIV

von C_{12} bis $C_{1.85}$ nimmt die Ladungsausbeute dann laufend weiter ab, bleibt aber wesentlich größer als in SO_2ClF -Elektrolyten.

Rechnet man wiederum die prozentuale Ausbeute in titrierte e^-/C bzw. Stöchiometrien um, so nimmt der titrierbare Ladungsanteil nicht etwa mit zunehmender Oxidation kontinuierlich zu, sondern stabilisiert sich bei ca. $0.0833 e^-/C$, entsprechend einer Stöchiometrie C_{12} .

In SO_2ClF -Elektrolyt ist analoges Verhalten zu beobachten, allerdings entspricht hier die maximal titrierbare Ladungsmenge ca. $0,0555 e^-/C$, entsprechend einer GIV C_{18}^+ .

Von den C_nAsF_5 -GIV - insbesondere C_8AsF_5 - ist bekannt, daß sie sich bei Raumtemperatur im dynamischen Vakuum, je nach Zusammensetzung, mehr oder weniger schnell zersetzen (78,81, 95-97).

Demgegenüber sind die nachfluorierten C_nAsF_5 -GIV vakuumstabil bei Raumtemperatur, wie übereinstimmend berichtet wird (95,97) - offenbar, weil mitintercalierte flüchtige Verbindungen, wie AsF_3 , in AsF_6^- bzw. C-F oder beides übergeführt werden.

Auch die elektrochemisch synthetisierten C_nAsF_6 -GIV sind bei Raumtemperatur vakuumstabil, wie vergleichende Versuche mit analogen, aber nicht vakuumbehandelten GIV-Proben bei Gravimetrie, Röntgen und Ladungstitration ergeben haben.

Die thermische Stabilität der C_nAsF_6 -Salze im dynamischen Vakuum (1.5×10^{-6} bar) ist jedoch durchaus begrenzt, wie Abb.18 zeigt.

Obwohl für diese Untersuchung die besonders stabilen und ionischen $C_{48}^+AsF_6^-$ -GIV verwendet wurden, sinkt die Ladungsausbeute bereits bei 348 K (75°C) deutlich ab, um bei 373 K (100°C) dann stark abzufallen; bei 423 K (150°C) beträgt sie nur noch ca. 12%.

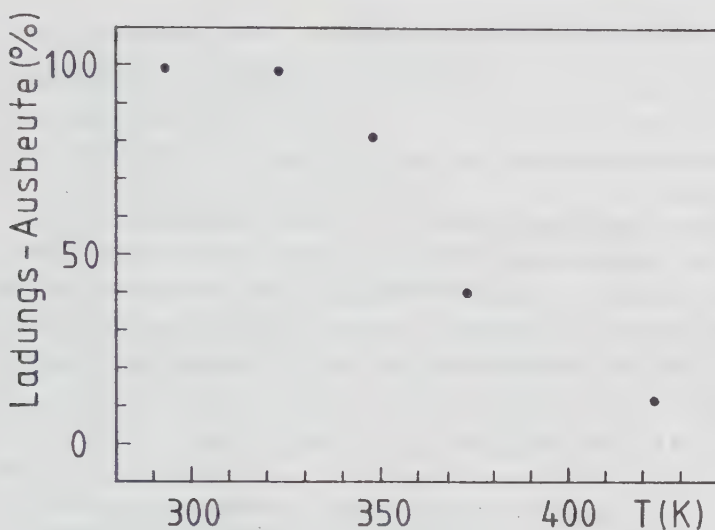


Abb.18 Abhängigkeit der Ladungsausbeute bei Rückreduktion eines $C_{48}^+AsF_6^-$ -Salzes (2.Stufe) in 1 M $LiClO_4/PC$ von der T-Behandlung im dynamischen Vakuum (1/2 h ; 1.5×10^{-6} bar)

Da die galvanostatische Titration ein sehr empfindlicher Indikator für die Stabilität einer GIV ist, bedeutet dies, daß auch die binären (unsolvatisierten), ionischen $C_n^+AsF_6^-$ -GIV nicht allzu thermisch stabil sind; im dynamischen Vakuum (1.5×10^{-6} bar) werden sie offenbar schon bei relativ niedrigen Temperaturen (323 K) reduktiv zersetzt.

Zum Vergleich wurde noch eine stark überoxidierte GIV ($C_{5.8}$) einmal bei Raumtemperatur und das andere Mal bei 443 K (170°C) je 1 h im Vakuum (1.5×10^{-6} bar) belassen und danach in 1 M $LiClO_4/PC$ zurückreduziert. Für die erstgenannte Probe ergab die Ladungsausbeute ca. 50% ($\cong C_{11.6}$) und für die bei 443 K behandelte Probe nur mehr ca. 4% ($\cong C_{145}$).

Gepulste galvanostatische Oxidation

Bei der galvanostatischen Oxidation/Reduktion mißt man üblicherweise das Potential E_i der Intercalationselektrode gegenüber einer Referenzelektrode während der konstante Intercalationsstrom fließt.

Wird das Potential dagegen im stromlosen Zustand ($E_{i=0}$) gemessen, so unterscheidet sich dieses Ruhepotential um den Wert des IR-Abfalls im Elektrolyten, sowie um den Betrag, der durch Überspannungsphänomene verursacht wird, vom Potential unter Strom. Der Zusammenhang ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$\Delta E = E_i - E_{i=0} = \eta_G + IR_{E1} \quad [12]$$

wobei η_G = Gesamtüberspannung und R_{E1} = Ohmscher Widerstand des Elektrolyten

Bei elektronisch leitenden Intercalationselektroden mit poröser Struktur, wie die Graphitfolie, ist an Überspannung i.a. die Durchtritts-Überspannung η_D , sowie eine Konzentrations-Überspannung (Diffusions-Überspannung) η_K zu beachten, d.h., $\eta_G = \eta_D + \eta_K$. [13]

Wird die Intercalation jedoch so durchgeführt, daß die Reaktion nahezu im Gleichgewicht verläuft, so ist die Durchtritts-Überspannung η_D zu vernachlässigen und die Potentialdifferenz ΔE ergibt sich zu:

$$\Delta E = E_i - E_{i=0} = \eta_K + IR_{E1} \quad [14]$$

Sofort nach Einschalten des konstanten Intercalationsstroms wird aus der elektronisch leitenden Graphit-Ausgangselektrode ein Mischleiter (elektronisch + ionisch) mit i.a. hoher Beweglichkeit der intercalierten Ionen. Im Laufe der Intercalationsreaktion ändert sich dieser prinzipielle Aufbau der Graphit-AE nicht mehr grundlegend.

Der Potentialanstieg bei Oxidation ergibt sich dann nach Nernst aufgrund der Konzentrationszunahme an oxidierten C-Atomen der Graphitschichten.

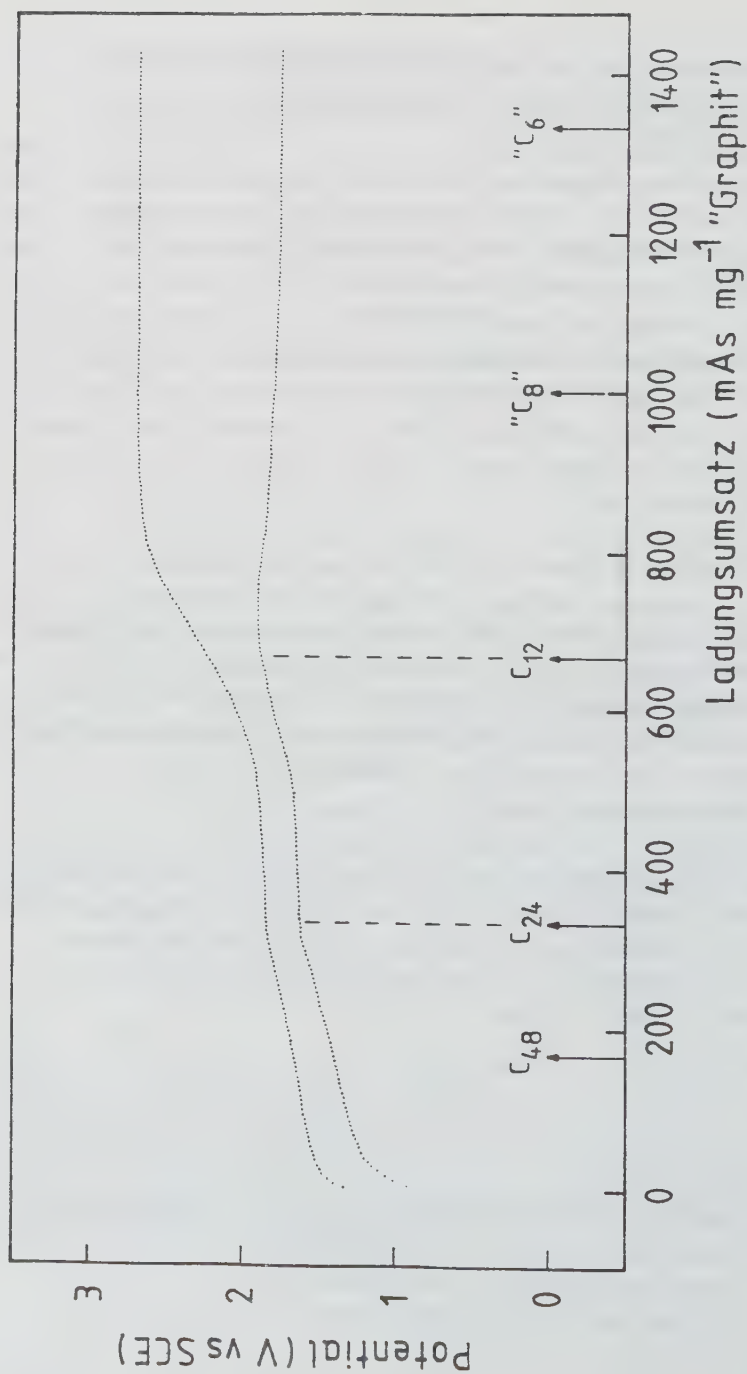
Mißt man deshalb während der Intercalation zum einen das Potential unter (konstantem) Stromfluß und zum andern das jeweilige Ruhepotential unter "stromloser" Bedingung, so sollten sich zwei Potentialkurven ergeben, die jeweils um den Term $\Delta E = \eta_K + IR_{E1}$ differieren.

Während in den gut leitenden Mineralsäuren, wie z.B. H_2SO_4 oder $HClO_4$, das Glied IR_{E1} vernachlässigbar ist, wird ΔE im NBu_4AsF_6/SO_2ClF -Elektrolyt (Spez. Leitfähigkeit bei 273 K nur 1/225 der von H_2SO_4 conc. bei RT) mit Sicherheit auch vom IR-Abfall beeinflußt.

Praktisch erhält man eine "gleichzeitige" Aufzeichnung von E_i und $E_{i=0}$ dadurch, daß man eine gewisse Zeit den konst. Intercalationsstrom durch die Intercalationselektrode fließen läßt (= Puls) und dabei das Potential E_i registriert, dann den Intercalationsstrom unterbricht und "stromlos" $E_{i=0}$ mißt. Durch periodische Wiederholung ergibt sich ein Fortschreiten der Intercalation und ein Potentialverlauf, der die Form einer "Sägezahn-Kurve" hat.

Abb.19 zeigt eine solche gepulste Potentialkurve während der galvanostatischen Oxidation von Graphitfolie in NBu_4AsF_6/SO_2ClF , wobei - aus Gründen der Übersichtlichkeit - nur die oberen (= E_i) und unteren (= $E_{i=0}$) Grenzwerte der "Sägezahn-Kurve" als Punkte dargestellt sind.

Abb.19 Gepulste galvanostatische Oxidation von Graphitfolie
 Elektrolyt: 0.035 M NBu_4AsF_6/SO_2ClF
 Puls: 78 s Strom an, 66 s Strom aus
 $i = 200 \mu A \text{ cm}^{-2}$; $T = 275 \text{ K}(+2^\circ C)$



Der Potentialverlauf unter Strom ($= E_i$) zeichnet sich durch einen relativ geringen Stufenverlauf aus - nur bei C_{24} ist ein deutlicher Knick erkennbar, während bei C_{12} oder gar C_8 keine Potentialstufe vorhanden ist; C_{12} liegt jedoch in der steilen Flanke des Potentials.

Der Verlauf von $E_{i=0}$ entspricht bis nahe C_{12} dem von E_i , d.h., er ist nur um ΔE parallel verschoben.

Wie schon bei der Gravimetrie und den Ladungstitrationen findet jedoch bei Oxidation über C_{12} hinaus wiederum ein krasser und abrupter Einschnitt im bisherigen Verhalten statt. Ein solcher Verlauf des Ruhepotentials läßt sich nur mit einschneidenden Veränderungen an der GIV erklären* - eine solche prinzipielle Änderung der Intercalationselektrode ist der Übergang von ionischer Bindung zu zunehmend kovalenten CF-Bindungen.

Von Graphitfluorid ist bekannt, daß dessen Potential niedriger liegt, als das von oxidierten GIV der 1.Stufe (ca. 5 V vs Li) und zwar umso tiefer, je größer der F-Gehalt ist - so hat $(C_2F)_n$ ein OCV von 3-3.36 V vs Li und $(CF)_n$ 3-3.55 V (98,99).

Das deutliche Absinken von $E_{i=0}$ bei Oxidation über C_{12} hinaus ist somit durch die Ausbildung kovalenter CF-Bindungen - d.h. das hohe Oxidationspotential der GIV wird durch e^- -Übertragung bei Ausbildung kovalenter CF-Bindungen zunehmend abgesenkt - erklärbar und steht damit in Übereinstimmung zu den bisherigen Ergebnissen (Gravimetrie, Ladungstitration, elektrische Leitfähigkeit) in diesem Elektrolyten.

* Das Absinken von $E_{i=0}$ (Zunahme von ΔE) im Bereich von C_{12} - C_{10} ist auf keinen Fall auf die Ausbildung etwaiger Deckschichten (mit entsprechender Zunahme von n_D) an den Pt-Kontakten zurückzuführen, wie Testversuche mit Pt-Draht allein ergeben haben.

Vergleich Graphit/AsF₅ und Graphit/AsF₆⁻

In der ersten Publikation über das Graphit/AsF₅-System wird C_{10±0.3}AsF₅ als Endprodukt angegeben, obwohl die Röntgendaten auf ein Gemisch aus 1. und 2. Stufe hinweisen (100).

Falardeau et al. (81) kamen mittels Gravimetrie, Röntgen und punktuelle Dilatometrie auf die allgemeine Formel C_{8n}AsF₅ (n = Stufe) - ein Ergebnis, das von den meisten anderen Forschern nicht exakt bestätigt werden konnte.

Interrante et al. (85) z.B. fanden die Zusammensetzung C_{8.6}AsF₅ für die 1. Stufe, Münch et al. (101) kamen dagegen auf Zusammensetzungen von C_{9.36}AsF₅ bis C_{10.6}AsF₅.

Pentenrieder und Boehm (97) zeigten schließlich, daß die Grenzstöchiometrie sowohl vom Graphitmaterial, wie von der Reaktionszeit und dem AsF₅-Partialdruck abhängt - für die 1. Stufe fanden sie eine Phasenbreite von C_{8.40}AsF_{5.03} bis C_{10.64}AsF_{5.09}.

Bartlett et al. wiederum geben als Endprodukt für das Graphit-AsF₅-System einmal ca. C₁₀AsF₅ (78) an und bestätigen damit ausdrücklich das Ergebnis von Selig et al. (100), ein andermal dagegen wird ausdrücklich der Wert von Falardeau et al. (81) mit C_{8n}AsF₅ herausgestellt (95). Zwischendurch wurde eine variable Zusammensetzung von C_{8.4}AsF₅ bis C_{13.1}AsF₅ für die 1. Stufe publiziert (80), später wurde dann wieder ausdrücklich von C_{8n}AsF₅-GIV gesprochen, obwohl in den Tabellen dieser Arbeit die Zusammensetzung diesmal von C_{7.9}AsF₅ bis C_{12.7}AsF₅ reichte (87).

Den derzeit letzten Stand von Bartlett et al. bezüglich der Zusammensetzung der Graphit/AsF₅-GIV spiegelt folgendes Zitat wieder:

"It is doubtful however if materials of exact composition C_{8n}AsF₅ have ever been obtained" (102):

Es ist jedoch durchaus das Verdienst obiger Autoren, als erste auf die Diskrepanz aufmerksam gemacht zu haben, daß eine Formulierung mit überwiegend neutralen AsF₅-Molekülen

als Gastspezies (71,81) schwerlich mit der guten elektrischen Leitfähigkeit und der bekannten Oxidationskraft von AsF_5 in Einklang steht.

Durch Analogie-Untersuchungen von C_nAsF_5 -GIV und C_nAsF_6 -GIV (78,95) kamen sie zu dem Schluß, daß AsF_5 nach



vollständig abreagiert.

Eine C_8AsF_5 -GIV formulierten sie zunächst als $\text{C}_{24}^{2+}(\text{AsF}_6^-)_2 \cdot \text{AsF}_3$ (78) und später als $\text{C}_{12}^+ \text{AsF}_6^- \cdot (\text{AsF}_3)_{0.5}$ (80,95). Der Ladungstransfer, ausgedrückt durch den Faktor $f = \frac{\text{Mole intercalierte Ionen}}{\text{Mole Gastspezies}}$ ist demnach $f = 0.67$ und damit wesentlich höher als z.B. in den H_2SO_4 -GIV mit der Stöchiometrie $\text{C}_{24}^+ \text{HSO}_4^- \cdot (\text{H}_2\text{SO}_4)_2$ und $f = 0.33$.

In Tabelle 15 sind die Daten anderer Autoren für eine formale $\text{C}_{8n}\text{AsF}_5$ -GIV aufgeführt und gemäß obiger Gleichung in die resultierende ionische GIV umgerechnet.

Stufe n für $C_{8n}AsF_5$	Faktor f.	T (K)	Resultierende ionische GIV	Lit.
1	0.66	293	$C_{24}^{2+}(AsF_6^-)_2 AsF_3$ bzw. $C_{12}^{+}(AsF_6^-) (AsF_3)_{0.5}$	78 95
1	0.37	2-40	$C_{21.6}^{+}(AsF_6^-) (AsF_3)_{0.5}(AsF_5)_{1.2}$	103
1	0.28	173-293	$C_{28.6}^{+}(AsF_6^-) (AsF_3)_{0.5}(AsF_5)_{2.07}$	96
1	0.24	293	$C_{33.3}^{+}(AsF_6^-) (AsF_3)_{0.5}(AsF_5)_{2.66}$	104
1	0.15	4.2-293	$C_{53.3}^{+}(AsF_6^-) (AsF_3)_{0.5}(AsF_5)_{5.17}$	74
1	0.08		$C_{100}^{+}(AsF_6^-) (AsF_3)_{0.5}(AsF_5)_{11}$	105
1	0.054	293	$C_{148}^{+}(AsF_6^-) (AsF_3)_{0.5}(AsF_5)_{17}$	71
2	0.02 - 0.58	100 - 293	$C_{800}^{+}(AsF_6^-) (AsF_3)_{0.5}(AsF_5)_{48.5}$ - $C_{27.6}^{+}(AsF_6^-) (AsF_3)_{0.5}(AsF_5)_{0.22}$	106
2	0.41	2-40	$C_{39}^{+}(AsF_6^-) (AsF_3)_{0.5}(AsF_5)_{0.94}$	103
2	0.48	293	$C_{33.3}^{+}(AsF_6^-) (AsF_3)_{0.5}(AsF_5)_{0.58}$	104
1	0.26 - 0.44	293	$C_{30.8}^{+}(AsF_6^-) (AsF_3)_{0.5}(AsF_5)_{2.35}$ - $C_{18.2}^{+}(AsF_6^-) (AsF_3)_{0.5}(AsF_5)_{0.77}$	107 *
2	0.3 - 0.51	293	$C_{53.3}^{+}(AsF_6^-) (AsF_3)_{0.5}(AsF_5)_{1.83}$ $C_{31.4}^{+}(AsF_6^-) (AsF_3)_{0.5}(AsF_5)_{0.46}$	107 *

Tab.15 Experimentell bestimmter Ladungstransfer f von verschiedenen Autoren und daraus resultierende ionische GIV $C_x^{+}(AsF_6^-)_1(AsF_3)_{0.5}(AsF_5)_y$

* Theoretische Berechnungen

Die experimentellen Befunde über den tatsächlichen Aufbau der Graphit/ AsF_5 -GIV sind also noch konträrer, als bei der Stöchiometrie!

Zum Vergleich sind in Tabelle 16 die aus Gravimetrie und Ladungstitration resultierenden ionischen GIV für elektrochemisch synthetisierte C_nAsF_6 -Verbindungen den Bartletttschen C_nAsF_6 -GIV gegenübergestellt.

Formale GIV	Stufe	Faktor f	Resultierende ionische GIV	Lit.
$C_{12n}AsF_6$ $2 \leq n$	$\infty -2.$	1	$C_{12n}^+AsF_6^-$	
$C_{12}AsF_6$	1.	$0.5 \leq f < 0.67$	$\min C_{24}^+AsF_6^- \quad C_{24}AsF_6$ $\max C_{18}^+AsF_6^- \quad C_{36}AsF_6$	
$C_{12n}AsF_6$ $n < 1$ exist. nicht, sondern $C_{12}AsF_6 \cdot C_yF$	1. über- ox.	$f \leq 0.57$	ca. $C_{21}^+AsF_6^- \quad C_{28}AsF_6 \cdot C_yF$	
C_8AsF_6	1.	1	$C_8^+AsF_6^-$	78
$C_{12}AsF_6$	1.	1	$C_{12}^+AsF_6^-$	95,87
$C_{10}AsF_6$	1.	1	$C_{10}^+AsF_6^-$	102

Tab.16 Ladungstransfer f von elektrochemisch synthetisierten C_nAsF_6 -Salzen im Vergleich zu den Bartletttschen C_nAsF_6 -GIV

Bei Bartlett et al. reicht die Grenzzusammensetzung der C_nAsF_6 -GIV je nach Veröffentlichung und Darstellungsverfahren von C_8AsF_6 bis $C_{10}AsF_6$; die Autoren sprechen bei diesen Verbindungen von Salzen $C_8^+AsF_6^-$ bis $C_{10}^+AsF_6^-$, ohne aber einen eindrucksvollen Beweis für diese These zu haben.

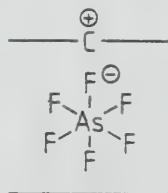
Elektrochemisch konnte als AsF_6^- -reichste GIV nur eine Verbindung $C_{12}AsF_6$ synthetisiert werden; bei Weiteroxidation über C_{12} hinaus entstehen GIV, die sich nicht mehr als C_nAsF_6

formulieren lassen, sondern als $C_{12}AsF_6 \cdot C_yF$.

Der tatsächliche Aufbau dieser GIV ist aufgrund der Ladungstitation völlig ionisch ($f=1$) nur bis zur 2. Stufe ($ca. C_{24}^{+}$); zwischen C_{24} und C_{12} werden die GIV am besten durch die Zusammensetzung $C_{24-18}^{+}AsF_6^{-} \cdot C_xAsF_6$ beschrieben und überoxidierte GIV (über C_{12} hinaus) lassen sich schließlich als $C_{21}^{+}AsF_6^{-} \cdot C_{28}AsF_6 \cdot C_yF$ formulieren.

Diese experimentellen Ergebnisse lassen sich anschaulich durch folgendes Modell darstellen:

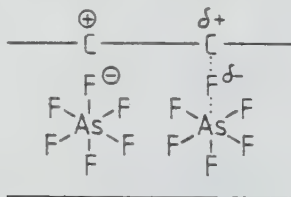
von $C_{\infty}AsF_6$:
bis $ca. C_{24}AsF_6$



Bindung: nur ionisch

Röntgen: n-te Stufe $\hat{=} C_{12n}AsF_6$ ($n \geq 2$)

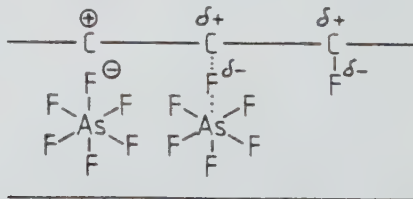
von $ca. C_{24}AsF_6$:
bis $ca. C_{12}AsF_6$



Bindung: ionisch und nichtionisch

Röntgen: 1. Stufe $\hat{=} C_{12}AsF_6$

Überoxidierte GIV :
ab $ca. C_{12}AsF_6$



Bindung: ionisch und nichtionisch ,
sowie kovalente CF-Bindung

Röntgen: "1. Stufe" (überox.) $\hat{=} C_{<12}AsF_6$

Überträgt man den Aufbau der elektrochemisch synthetisierten C_nAsF_6 -GIV auf die C_nAsF_5 -GIV und legt die Bartletttsche Redox-Gleichung für AsF_5 zugrunde, so ergibt sich für die

1. Stufe:

$$C_8AsF_5 \equiv C_{21}^+AsF_6^- \cdot (AsF_3)_{0.5} \cdot (AsF_5)_{1.125} \quad / \quad f = 0.38$$

$$C_{10}AsF_5 \equiv C_{21}^+AsF_6^- \cdot (AsF_3)_{0.5} \cdot (AsF_5)_{0.6} \quad / \quad f = 0.48$$

$$C_{12}AsF_5 \equiv C_{21}^+AsF_6^- \cdot (AsF_3)_{0.5} \cdot (AsF_5)_{0.25} \quad / \quad f = 0.57$$

und für die 2. Stufe:

$$C_{16}AsF_5 \equiv C_{24}^+AsF_6^- \cdot (AsF_3)_{0.5} \quad / \quad f = 0.67$$

und für die 3. Stufe:

$$C_{24}AsF_5 \equiv C_{24}^+AsF_6^- \cdot (AsF_3)_{0.5} \quad / \quad f = 0.67$$

Eine solche Zusammensetzung der C_nAsF_5 -GIV würde erklären, warum die experimentellen f-Werte (Tab.15) - besonders für die 1. Stufe so stark streuen.

Eine geringe Veränderung des AsF_3 - bzw. AsF_5 -Anteils in der GIV, z.B. durch unterschiedliche Vakuumbehandlung, verändert den f-Wert relativ stark (0.38-0.57!).

Auch der experimentelle Befund, daß bei den GIV der 2. Stufe der f-Wert größer ist, läßt sich mit obiger Zusammensetzung einfach erklären.

Vergleicht man die durch physikalische Messungen bestimmten f-Werte in Tab.15 mit obigen f-Werten, so stimmt der Wert von Markiewicz et al. (103) mit $f=0.37$ für die 1. Stufe am besten und der von Hanlon et al. (71) am schlechtesten mit dem elektrochemischen Modellvorschlag überein.

Nicht ganz so extrem wie bei den Stöchiometrien und beim Ausmaß des Ladungstransfers ist die Streuung der Daten bezüglich des Schichtabstands d_I der C_nAsF_5 -GIV.

Für die 1.Stufe, die je nach Autoren von ca. C_8AsF_5 bis ca. $C_{12}AsF_5$ reicht, findet man bei Bartlett et al. Werte von 800 pm (80) bis 805 pm (80,87,95), während Falardeau et al. (81)* und Interrante et al. (85) 810 pm angeben und Moran et al. (96) sogar auf 820 pm kommen.

Widersprüchlicher sind dagegen wiederum die entsprechenden Werte für die chemisch synthetisierten C_nAsF_6 -GIV von Bartlett et al. So wird für die mit $O_2^+AsF_6^-$ erhaltenen " C_8AsF_6 "-GIV ein Schichtabstand von 806 pm (78b) bzw. 810 pm (78a) angegeben.

Für die durch Nachfluorierung von C_nAsF_5 bzw. mit AsF_5/F_2 darstellbaren - und nach Bartlett et al. angeblich identischen - " C_8AsF_6 "-GIV betragen die Werte 786 pm für " C_8AsF_6 " und 804 pm für $C_{12}AsF_6$ (80,95).

Obwohl die Leitfähigkeitswerte dieser Verbindungen (Tab.13) kaum auf stark ionische, sondern eher auf stark kovalente GIV hinweisen, glauben die Autoren an ionische GIV und erklären die Abnahme des Schichtabstands von " $C_{12}^+AsF_6^-$ " bis " $C_8^+AsF_6^-$ " mit zunehmender Coulomb-Anziehung.

Eine Wiederholung der Bartlettschen Ergebnisse durch Milliken et al. (108), sowie Pentenrieder und Boehm (97) bestätigten zwar, daß C_8AsF_5 dabei überwiegend in C_8AsF_6 übergeführt wird, aber auch, daß neben AsF_6^- -Ionen CF-Bindungen erzeugt werden.

Bartlett et al. haben damit weder überzeugende Beweise für ein $C_{12}^+AsF_6^-$ -Salz, noch gar für eine $C_8^+AsF_6^-$ -GIV.

Auch die entsprechenden $C_8^+OsF_6^-$ - und $C_8^+IrF_6^-$ -Salze (80) oder gar $C_{12}^{2+}PtF_6^{2-}$ (80) bzw. $C_{12}^{2+}GeF_6^{2-}$ (109) bleiben reine Spekulation!

* Diese Autoren geben die I_C von der 1. bis 5.Stufe an, wobei jedoch nur die ersten 3 Stufen einphasig waren. Nach den I_C der verschiedenen Stufen reicht der Schichtabstand d_I allerdings von 806 pm bis 826 pm; der Wert von 810 pm erscheint daher etwas willkürlich!

Interessanterweise stimmt der Schichtabstand bei den neuesten C_nAsF_6 -GIV von Bartlett et al., die durch zyklische Wiederholung von AsF_5 -Einwirkung und nachfolgende Vakuumbehandlung darstellbar sind (102), sehr gut mit den Ergebnissen der elektrochemisch synthetisierten C_nAsF_6 -GIV überein. Für diese stimmt die experimentell ermittelte I_C bis zur 5. Stufe ausgezeichnet mit dem klassischen Stufenmodell überein, wobei der Schichtabstand $d_I \approx 800$ pm beträgt (Tab.10).

4. Graphit/H₂SO₄-System

4.1. Einleitung

Bereits 1840 hat Schafhaeutl bei Aufschlußversuchen von verschiedenen Roheisensorten mit kochender H₂SO₄ conc. und Spuren HNO₃ - ohne Wissen - zum erstenmal in der Literatur die Synthese einer H₂SO₄-GIV beschrieben (110). In einer zweiten, ausführlicheren Arbeit von ihm zum selben Thema (111), liest sich das so:

"Wenn man in einem etwa eine Unze fassenden Platintiegel ungefähr bis zu seinem ersten Dritttheil concentrirte Schwefelsäure über vollkommen gereinigten, schuppigen Hochofengraphit giesst, und die Säure über der Lampe zum Kochen bringt, so wird man auch nach stundenlangem Kochen keine Veränderung am Graphit gewahr werden.

Nimmt man aber mittelst einer 2-2 1/2 Fuss langen Glasröhre etwas concentrirte Salpetersäure auf, indem man die Röhre in ein Glas mit Salpetersäure taucht und sie oben mit dem Finger verschlossen aus dem Glase zieht, und lässt dann die Salpetersäure tropfenweise in die kochende Schwefelsäure fallen, so entsteht mit jedem Tropfen eine sehr geräuschvolle Zersetzung der Salpetersäure. Gewöhnlich schon nach dem vierten Tropfen bemerkt man an den Graphitschuppen eine auffallende Veränderung. Sie schwellen vorzüglich rechtwinklig auf der Richtung ihrer Flächenausdehnung. Jede Schuppe verwandelt sich früher oder später in einen kugelförmigen oder eckigen Körper, welcher die ursprüngliche Schuppe oft 100mal an Grösse übertrifft. Ja nimmt man eine etwas bedeutendere Menge von Graphitschuppchen, z.B. 1 Decigramm, so ist nach mehrmaliger Einwirkung der Salpetersäure der Tiegel oft so ganz von dem aufgeschwollenen Graphit ausgefüllt, dass man keine Flüssigkeit mehr im Tiegel bemerkt.

Der eigenthümliche Glanz des Graphits verliert sich dabei immer mehr und mehr, die Klümpchen nehmen eine schillernde tiefdunkelblaue Farbe an."

Trotz dieser treffenden Beschreibung zur Darstellung einer blauen H_2SO_4 -GIV der 1. Stufe von Schafhaeutl und einer ähnlichen von Brodie (112) ist der Aufbau dieser Graphitverbindung damals noch nicht erkannt worden.

Erst die Ergebnisse von Hofmann und Frenzel (113a,b), Thiele (114a,b), sowie Rüdorff (9a,115) führten zur Strukturaufklärung dieses Intercalationssystems. Seitdem gelten die H_2SO_4 -GIV als Paradebeispiel eines Graphitsalzes (hochionische GIV) mit dem allgemeinen Aufbau aus positiven Graphitschichten (Makrometallkation) und dazwischen eingelagerten HSO_4^- -Anionen plus zusätzliche H_2SO_4 -Moleküle. Das Endprodukt (1. Stufe) dieses oxidativ darstellbaren Graphitsalzes hat nach Hofmann und Rüdorff (9a) die annähernde Zusammensetzung $\text{C}_{24}^+ \text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)_2$, ist ein elektrischer Leiter und von intensiv blauer Farbe ("blauer Graphit").

Solche "blauen Graphite" lassen sich ausserdem mit einer Reihe weiterer starker Mineralsäuren wie z.B. HNO_3 , HClO_4 , etc. entweder durch Zusatz chemischer Oxidationsmittel oder durch anodische Graphitoxidation darstellen.

Da sich vor allem die H_2SO_4 -GIV elektrochemisch in nahezu idealer Weise - praktisch kein Stromverlust durch parasitäre Nebenreaktionen - darstellen lassen und die resultierenden GIV im H_2SO_4 -Medium außerordentlich stabil sind, eignet sich dieses älteste Graphitintercalationssystem für grundsätzliche elektrochemische Untersuchungen.

4.2. Ergebnisse und Diskussion

Galvanostatische Oxidation

Hofmann und Rüdorff haben schon 1938 festgestellt (9a), daß der Potentialverlauf bei der elektrochemischen Entladung einer blauen H_2SO_4 -GIV stufenförmig ist.*

Den noch ausgeprägteren stufenförmigen Potentialverlauf bei der elektrochemischen Synthese (Ladevorgang) blauer $\text{Cn}^+\text{X}^-(\text{HX})_y$ -GIV (HX = starke Mineralsäure) haben vor allem Ubbelohde et al. (116) eingehend untersucht.

Abb. 20 zeigt ihre Potentialkurve für die galvanostatische Oxidation eines gut orientierten Pyrographits mit 100%iger H_2SO_4 als Elektrolyt.

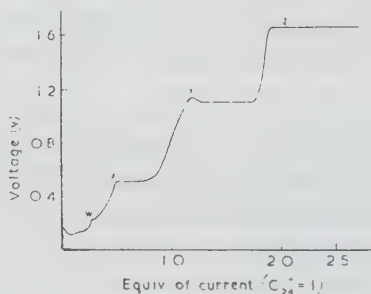


Abb. 20 Potentialverlauf bei galvanostatischer Oxidation von Pyrographit in H_2SO_4 (100%) nach (116).

* Die Autoren haben die blaue H_2SO_4 -GIV elektrochemisch reduziert, indem sie in H_2SO_4 die $\text{C}_{24}^+\text{HSO}_4^- (\text{H}_2\text{SO}_4)_2$ -GIV entweder äußerlich (z.B. mittels Pt-Draht) oder direkt mit einer Graphitelektrode (C_n) im selben Elektrolyten in Kontakt gebracht haben.

Für die markierten Stellen haben die Autoren folgendes ermittelt:

- Am Knickpunkt y entspricht das Röntgenbild noch einer 1. Stufe und ist von demjenigen der Grenzzusammensetzung $C_{24}^{+}HSO_4^{-}(H_2SO_4)_2$ nicht zu unterscheiden.
- Zwischen y und z ändert sich der Schichtabstand ebenfalls nicht mehr und bleibt eine 1.Stufe.
- Der scharfe Potentialknick bei x entspricht einer 2.Stufe der Zusammensetzung $C_{48}^{+}HSO_4^{-}(H_2SO_4)_2$.
- Der Punkt w entspricht dem Oxidationsgrad C_{72}^{+} - die Autoren vermuten an dieser Stelle eine 3.Stufe.

Aronson et al. (117) haben diesen Potentialverlauf ebenfalls bestätigt, allerdings bereits vermerkt, daß die höheren Stufen C_{72}^{+} und C_{96}^{+} nicht mehr exakt den Potentialknicken entsprechen*.

Diese Diskrepanz und die Tatsache, daß die sogenannte Grenzstöchiometrie $C_{24}^{+}HSO_4^{-}(H_2SO_4)_y$ nicht mit einem Potentialknick abschließt, läßt eine Reihe von Fragen offen.

*Trotzdem hat sich - besonders in der angelsächsischen Literatur - die allgemeine Formulierung $C_{24n}^{+}HSO_4^{-}(H_2SO_4)_{2-2.5}$, wobei $n = 1, 2, 3, \dots$ die Stufe ist, durchgesetzt.

Abb.21 zeigt nun den Potentialverlauf während galvanostatischer Oxidation und nachfolgender Reduktion von HOPG in H_2SO_4 conc.

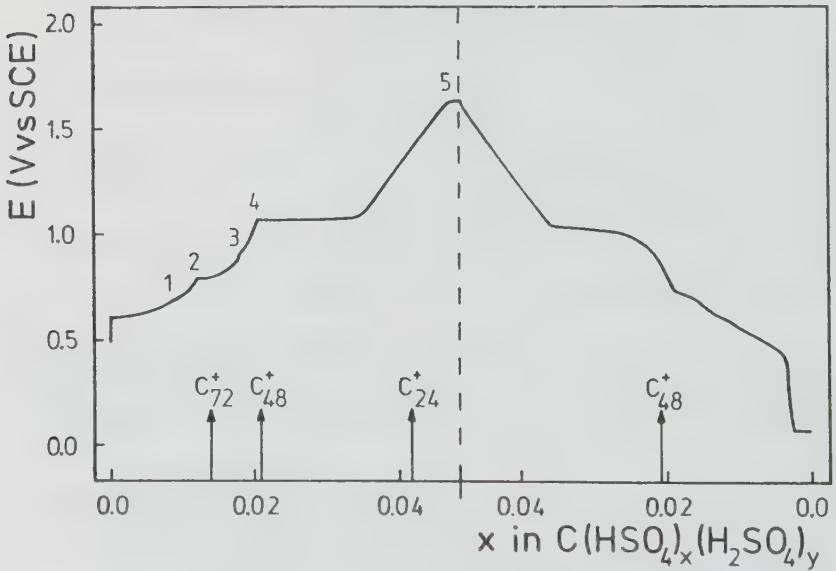


Abb.21 Potentialverlauf bei galvanischer Oxidation und nachfolgender Reduktion von HOPG in H_2SO_4 conc.;
 $i \approx 200 \mu\text{A cm}^{-2}$; RT

Zum Kurvenverlauf ist folgendes zu bemerken:

- Die elektrochemische Intercalationsreaktion ist zumindest bis zur Stöchiometrie C_{20}^+ zu nahezu 100 % umkehrbar.
- Der Potentialverlauf bei der Reduktion (Deintercalation) ist zwar ebenfalls stufenförmig, besonders zum Schluß der Reaktion aber geringer profiliert.
- Im Gegensatz zu den Kurven von Ubbelohde et al.(115) und Aronson et al.(116) ist in der steilen Flanke vor Knickpunkt 4 deutlich eine weitere Potentialstufe erkennbar.

- Die Potentialkanten 1 bis 5 korrelieren mit folgenden Stöchiometrien:

Punkt 1 = ca. C_{110}

2 = C_{81-82}

3 = C_{54}

4 = C_{48}

5 = C_{20-21}

Es ist bemerkenswert, daß zwar die Stöchiometrie $C_{48}^{+} = C_{24}^{+}/2$ (2. Stufe) mit einer Potentialkante (Punkt 4) korreliert, jedoch eindeutig nicht die GIV C_{72}^{+} und C_{96}^{+} .

Die allgemeine Formulierung der H_2SO_4 -GIV als $C_{24n}^{+}HSO_4^{-}(H_2SO_4)_y$ mit n = Stufe, erscheint daher unzulässig.

Dies auch umso mehr, als Hofmann und Rüdorff in ihrer klassischen Arbeit über Graphitsalze (9a) zwar ca. C_{24} als Endprodukt angeben, für die kleineren Stufen aber eine geringere HSO_4^{-} -Einlagerungsdichte ermittelten;

Das Anion : C-Verhältnis beträgt demnach 1 : 54 - 57 für die 2. Stufe und 1 : 81 - 85 für die 3. Stufe.

Interessanterweise liegt der Potentialknick bei Punkt 3 genau bei dem von Hofmann und Rüdorff angegebenen Anion : C-Verhältnis für die 2. Stufe; andererseits haben bereits Ubbelohde et al. gezeigt, daß bei der Stöchiometrie $C_{48}^{+}X^{-}$ (Punkt 4) auch noch die 2. Stufe vorliegt.

Da ferner diese neue Potentialstufe keinesfalls nur mit HOPG, sondern bei nahezu allen Graphiten registriert wird (118), liegt die Vermutung nahe, daß bei dieser Zusammensetzung eine neue (stabile) Zwischenstufe * vorliegt - z.B. könnte es sich um eine 2 1/2 Stufe handeln.

* Die Bezeichnung Zwischenstufe haben bereits Hofmann und Frenzel verwendet (113) und soll andeuten, daß bei der Rückumwandlung eines blauen Graphits der 1. Stufe (Endprodukt) in den Graphit bzw. umgekehrt die Intercalationsreaktion diskontinuierlich über eine Reihe von stabilen Zwischenstufen (2., 3., 4. usw.) verläuft.

In situ Röntgendiffraktometrie - Galvanostatik

Aufgrund röntgenographischer Bestimmung der Schichtabstände von H_2SO_4 -GIV, deren elektrochemische Synthese an exponierten Potentialstellen (Abb.20 und 21) abgebrochen wurde, haben verschiedene Autoren bereits geschlossen, daß die galvanostatische Intercalation ebenfalls "stufig" verläuft (116, 117, 119).

Um aber eine exakte röntgenographische Phasenanalyse bzgl. der Stufenabfolge über den gesamten Potentialbereich während der elektrochemischen Intercalation zu erhalten, ist es notwendig, die Röntgenanalyse in situ vorzunehmen*.

Eine solche von Fujii 1978 durchgeführte Röntgenanalyse der galvanostatischen Potentialkurve (120) hat zwar den Intercalationsablauf über verschiedene Zwischenstufen bestätigt, jedoch keine eindeutige Beziehung Potentialstufe-Intercalationsstufe ergeben. Zudem zeigt die von Fujii veröffentlichte Potentialkurve zu Beginn der Reaktion wesentlich mehr Potentialstufen als der Potentialverlauf in Abb. 21 oder die Kurven von anderen Autoren, aber ausgerechnet die Potentialstufe bei ca. C_{54}^+ fehlt.

In Abb.22 ist das Ergebnis der in situ Röntgenanalyse bei der elektrochemischen Intercalation von $\text{HSO}_4^-/\text{H}_2\text{SO}_4$ in HOPG in graphischer Form dreidimensional dargestellt. Dazu ist folgendes anzumerken: Jeder senkrechte Balken repräsentiert den intensivsten 001-Reflex eines Diffraktogrammes im Bereich $2\theta = 20^\circ\text{--}35^\circ$; die Unterkante des Strichdiagramms gibt den d-Wert in pm an und die Länge des Balkens ist ein Maß für die absolute Intensität**.

* Entsprechende Untersuchungen wurden zur selben Zeit von A. Métrot et al. an der Universität Nancy/Frankreich durchgeführt.

** In dem vermessenen 2θ -Bereich ließen sich für die GIV jeweils drei 001-Reflexe indizieren und zwar der intensivste, der zweitintensivste sowie ein starker im Bereich $2\theta = 50^\circ\text{--}60^\circ$. Die Entwicklung der Peaks war in allen drei 001-Reihen gleich; wegen der besseren Übersichtlichkeit ist aber nur der Verlauf des jeweils intensivsten 001-Reflexes dargestellt.

Dem Diagramm in Abb.22 ist zu entnehmen, daß sofort nach Einschalten des Intercalationsstroms die Intensität des 002-Graphitreflexes abnimmt und sich ein neuer 001-Reflex mit zunehmender Intensität entwickelt, wobei der d-Wert stark "shiftet" (Block B). An Punkt a der Potentialkurve - Stöchiometrie ca. $C_{110}^{+}HSO_4^{-}(H_2SO_4)_y$ - ist der 002-Reflex des Graphits verschwunden und das Diffraktogramm zum erstenmal einphasig (Pfeil 1); der d-Wert entspricht dem 005-Reflex der 4. Stufe (9a).

Im Potentialbereich a - c "shiftet" der Reflex des Blocks B wiederum zu größeren d-Werten und erreicht bei der Stöchiometrie ca. $C_{81}^{+}HSO_4^{-}(H_2SO_4)_y$ (Punkt c) den für den 004-Reflex der 3. Stufe erforderlichen Wert mit 370 pm (Pfeil 2). Nach der Potentialstufe c wird das Diffraktogramm zweiphasig, bestehend aus dem 004-Reflex der 3. Stufe (Block B) und dem 003-Reflex der 2. Stufe (Block C), wobei der erstere an Intensität stark abnimmt und der letztere entsprechend zunimmt. Die Flanke d-f - Oxidationsgrad $C_{60}^{+}-C_{48}^{+}$ - entspricht wieder einem einphasigen Bereich und läßt sich als 2. Stufe indizieren.

In diesem Bereich fällt auf, daß der d-Wert des 003-Reflexes der 2. Stufe zunächst bis zum Potentialpunkt e - entspricht Stöchiometrie $C_{54}^{+}HSO_4^{-}(H_2SO_4)_y$ - leicht zunimmt, um dann im Abschnitt e-f wiederum abzunehmen; ab Punkt f bleibt der d-Wert (Pfeil 3) konstant.

In dem waagerechten Potentialbereich zwischen den Punkten f und g - entsprechend den Stöchiometrien $C_{48}^{+}HSO_4^{-}(H_2SO_4)_y$ und $C_{27}^{+}HSO_4^{-}(H_2SO_4)_y$ - ist die GIV wiederum zweiphasig aus 1. und 2. Stufe aufgebaut, wobei der d-Wert der 2. Stufe den Literaturwerten (9a) entspricht, wogegen derjenige der 1. Stufe über 400 pm liegt (Block D).

Die steile Potentialflanke zwischen den Punkten g (Oxidationsgrad $C_{29}^{+} - C_{26}^{+}$) und h (Oxidationsgrad $C_{21}^{+} - C_{19}^{+}$) entspricht einer einphasigen 1. Stufe, wobei der Schichtabstand zwischen C_{27}^{+} und C_{24}^{+} leicht abnimmt; erst im Bereich von C_{24}^{+} bis ca. C_{21}^{+} entspricht der d-Wert mit ca. 800 pm dem Literaturwert.

Bei Oxidation über C_{21}^+ hinaus nimmt er nochmals ab und bleibt bei weiterer Oxidation dann konstant, wobei er im Wert einer kontrahierten 1. Stufe entspricht.*

Es läßt sich somit folgendes festhalten:

Die Potentialstufen a, c und f korrelieren in der Tat mit Intercalationsstufen und zwar derart, daß sie den Abschluß einer einphasigen 4.** bzw. 3. bzw. 2. Stufe und den Beginn des entsprechenden zweiphasigen Bereichs anzeigen. Das gleiche gilt im weiteren Sinne auch für die Potentialstufe h, die den Abschluß einer ionischen 1. Stufe und den Beginn einer überoxidierten 1. Stufe (ionische und kovalente Bindung) anzeigt.

Ganz allgemein gilt also, daß die steilen Potentialflanken einphasigen GIV entsprechen, während die mehr oder weniger waagerechten Potentialbereiche c - d und f - g zweiphasigen GIV entsprechen. Bemerkenswert ist, daß die Potentialkanten a und c der von Rüdorff und Hofmann ermittelten GIV der 4. und 3. Stufe mit einem $C : HSO_4^-$ -Verhältnis von 1 : 110 respektive 1 : 82 entsprechen (9a). Das gilt jedoch nicht für die 2. und 1. Stufe, bei denen an den Potentialpunkten f und h das $C : \text{Anion}$ -Verhältnis 1 : 48 bzw. 1 : ca. 21 ist, während Hofmann und Rüdorff auf 1 : 54 bzw. 1 : 24 - 23 kamen.

Interessanterweise liegt nun die Potentialstufe am Punkt e sehr genau bei der Stöchiometrie $C_{54}^+ HSO_4^- (H_2SO_4)_y$. Aufbauend auf den Modellvorschlag von Hofmann und Rüdorff (9a), die für Stufen $n \geq 2$ eine weniger dichte Anionen-Packung in der Intercalatschicht postulieren als für die 1. Stufe, läßt die in situ Röntgenanalyse der Stufenentwicklung in Abhängigkeit von der Potentialkurve folgende Deutung zu: Bis zum $C : \text{Anion}$ -Verhältnis 1 : 54 (= Punkt e) werden Intercalationsstufen mit einer Anionen-Packung entsprechend der Abb. 23 a aufgebaut.

* Die leichte aber deutliche Erniedrigung des Schichtabstandes der 1. Stufe im Bereich C_{27}^+ bis C_{24}^+ und in der Nähe von C_{21}^+ kann als Folge einer dichteren Anion-Packung und der daraus resultierenden stärkeren Coulomb-WW zwischen negativer Intercalatschicht und positiver Graphitschicht interpretiert werden.

** Die 4. Stufe ist bei weitem nicht so eindeutig wie die 3., 2. und 1. Stufe, da sie praktisch nur ein Meßpunkt im Block B ist - schon das nachfolgende Diffraktogramm entspricht nicht mehr einer 4. Stufe.

Da andererseits die 2.Stufe bereits ab Punkt d - ca. $C_{60}^{+}HSO_4^{-}(H_2SO_4)_y$ einphasig wird (Abb.22 Block C) reicht die Phasenbreite der 2.Stufe mit dieser Anionen-Packung (Abb.23a) offensichtlich von C_{60}^{+} bis C_{54}^{+} bzw. allgemein für eine n-te Stufe von $C_{30n}^{+}HSO_4^{-}(H_2SO_4)_y$ bis $C_{27n}^{+}HSO_4^{-}(H_2SO_4)_y$.

Andererseits ist unbestritten, daß die GIV der 2.Stufe - im Gegensatz zu Hofmann und Rüdorff - nicht bei C_{54}^{+} endet (Abb.22, Block C), sondern bis C_{48}^{+} reicht und daß die 1.Stufe eindeutig einphasig ist von ca. C_{27}^{+} bis ca. C_{21}^{+} .

Offensichtlich repräsentieren die Flanken e-f und g-h eine GIV mit größerer Anionen-Packungsdichte. (Abb.23b)

Die allgemeine Zusammensetzung und Phasenbreite dieser GIV-Reihe ergibt sich damit zu $C_{27n}^{+}HSO_4^{-}(H_2SO_4)_y$ bis $C_{21n}^{+}HSO_4^{-}(H_2SO_4)_y$. Daraus folgt, daß die 2.Stufe mit dieser Anionen-Packung von ca. C_{54}^{+} bis ca. C_{42}^{+} reichen müßte. Daß die Potentialflanke der 2.Stufe aber in der Nähe von C_{48}^{+} abrupt abbricht und eindeutig nicht bis C_{42}^{+} geht, muß damit zusammenhängen, daß ab C_{48}^{+} offenbar bereits das Potential für die weniger dicht gepackte 1.Stufe C_{30}^{+} bis C_{27}^{+} erreicht ist.

* Hofmann und Rüdorff (9a) ermittelten aus pyknometrischen Messungen für $C_{24}^{+}HSO_4^{-}(H_2SO_4)_y$ ein C : HSO_4^{-} / H_2SO_4 - Verhältnis von 1 : 7, kamen dagegen auf 1 : 8 mittels chemischer Analyse, womit sich mit dem letzteren Wert eine Stöchiometrie $C_{24}^{+}HSO_4^{-}(H_2SO_4)_2 \equiv C_8X$ - GIV ergibt. Aronson et al. (121) dagegen kamen mittels in situ-Gravimetrie in H_2SO_4 - für C_{24}^{+} - und C_{48}^{+} -GIV auf ein HSO_4^{-} : H_2SO_4 - Verhältnis von ca. 1 : 2,5; dies wurde von Horn und Boehm (122) mit $y=2.42$ im wesentlichen bestätigt. Dazu ist aber anzumerken, daß Aronson et al. davon ausgingen, daß C_{24}^{+} stets der höchste Oxidationsgrad ist - nimmt man aber z.B. einen Oxidationsgrad von ca. C_{21}^{+} für die 1.Stufe an, so ergibt sich mit dem Wert von Aronson et al. für y folgendes Ergebnis:

$$C_{21}^{+} : HSO_4^{-}(H_2SO_4)_y = C_{24} : HSO_4^{-}(H_2SO_4)_{2.5} = 24 : 3.5 = 6.86$$

$$\text{bzw. } 21 : (1+y) = 24 : 3.5 \implies y = 2.06 !$$

Welcher Wert nun für y exakt stimmt, ist nicht geklärt, doch dürfte sicher sein, daß y für eine Real-GIV etwas größer als 2 ist.

Ganz allgemein gilt für die sauren Graphitsalze, $C_n^{+}X^{-}(HX)_y$, daß y umso größer ist, je kleiner das Anion X^{-} bzw. die Säure HX ist; so reicht y von 3 für HNO_3 bis 1.63 für CF_3SO_3H (122).

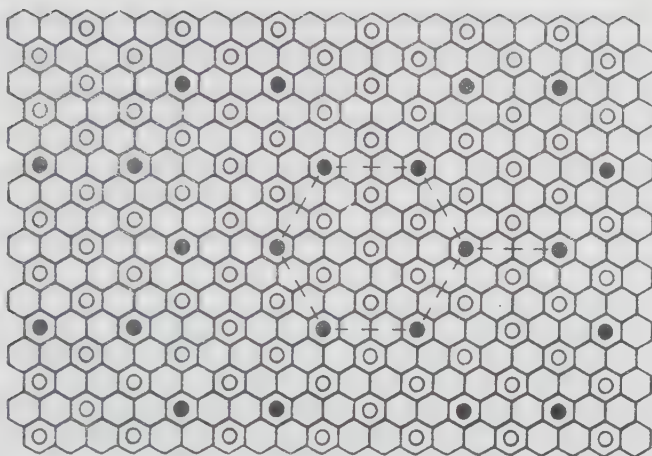


Abb.23a Weniger dichte Anionen-Packung für H_2SO_4 -GIV der Stufen $n \geq 2$;
ideale Grenzzusammensetzung $\text{C}_{27}^+ \text{HSO}_4^- (\text{H}_2\text{SO}_4)_{3.5} \equiv \text{C}_6\text{X}$
2.Stufe: C_{54}^+ , 3.Stufe: C_{81}^+

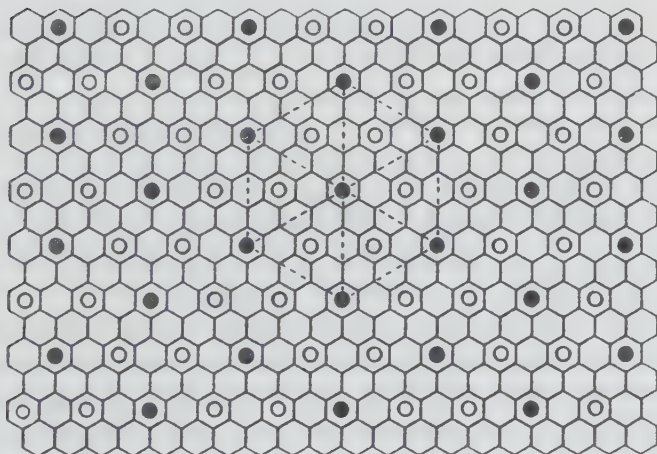


Abb.23b Dichtere Anionen-Packung für H_2SO_4 -GIV der Stufen $n \geq 2$;
ideale Grenzzusammensetzung $\text{C}_{24}^+ \text{HSO}_4^- (\text{H}_2\text{SO}_4)_2 \equiv \text{C}_8\text{X}$
2.Stufe: C_{48}^+
 $\bullet \hat{=} \text{HSO}_4^-$; $\circ \hat{=} \text{H}_2\text{SO}_4$

Mit der Annahme, daß für Stufen $n \geq 2$ H_2SO_4 -GIV mit der idealen Anionen-Packung in Abb.23a und der allgemeinen Zusammensetzung $\text{C}_{30n}^+\text{HSO}_4^- (\text{H}_2\text{SO}_4)_y$ bis $\text{C}_{27n}^+\text{HSO}_4^- (\text{H}_2\text{SO}_4)_y$ aufgebaut werden, sollte die Potentialkurve folgendes Aussehen haben:

Flankenbeginn bei C_{120}^+ und Potentialkante bei C_{108}^+ für die 4.Stufe und entsprechend C_{90}^+ und C_{81}^+ für die 3.Stufe, C_{60}^+ und C_{54}^+ für die 2.Stufe und schließlich C_{30}^+ bis C_{27}^+ für die 1.Stufe.

Für die GIV-Reihe mit dichter Anionen-Packung (Abb.23b) und der allgemeinen Zusammensetzung $\text{C}_{27n}^+\text{HSO}_4^- (\text{H}_2\text{SO}_4)_y$ bis $\text{C}_{21n}^+\text{HSO}_4^- (\text{H}_2\text{SO}_4)_y$ ergibt sich analog:

Flankenbeginn bei C_{108}^+ und Potentialkante bei C_{84}^+ für die 4.Stufe, C_{81}^+ und C_{63}^+ für die 3.Stufe, C_{54}^+ und C_{42}^+ für die 2.Stufe, sowie C_{27}^+ und C_{21}^+ für die 1.Stufe.

Wie der Potentialverlauf und die in situ-Röntgenanalyse in Abb. 22 zeigen, entspricht der Potentialverlauf bis zum Oxidationsgrad C_{54}^+ in der Tat der postulierten GIV mit geringerer Anionen-Packungsdichte. Das bedeutet, daß es für die GIV der Stufen $n \geq 3$ offenbar weniger Energieaufwand erfordert, die nächsthöhere Stufe aufzubauen, wenn die Grenzstöchiometrie C_{27n}^+ erreicht ist, als zunächst die Anionen-Packungsdichte in der Intercalatschicht bis zur Grenzstöchiometrie C_{21n}^+ der dichter gepackten GIV-Reihe zu erhöhen.

An Punkt e der Potentialkurve ist die Grenzzusammensetzung $\text{C}_{54}^+\text{HSO}_4^- (\text{H}_2\text{SO}_4)_y$ für die 2.Stufe erreicht. Im Gegensatz zu den höheren Stufen ist es jetzt aber offensichtlich energetisch günstiger, zunächst noch die Anionen-Packungsdichte in der Intercalatschicht zu erhöhen, als die nächsthöhere 1.Stufe der geringer dicht gepackten GIV-Reihe aufzubauen.

Die leichte Andeutung eines waagrechten Potentialverlaufs bei C_{54}^+ (Punkt e) kann somit als Zweiphasen-Bereich interpretiert werden, bei der nebeneinander eine 2.Stufe mit dichter und weniger dichter Anionenpackung vorliegt. Dies würde auch erklären, warum sich der Schichtabstand an dieser Potentialstufe nur geringfügig ändert; wäre dagegen diese Potentialstufe

eine neue 2 1/2. Zwischenstufe - d.h. eine GIV, die sich alternierend aus einer 3. und 2. Stufe aufbaut - so müßte sich der d-Wert der 001-Reflexe viel drastischer ändern.

Die Potentialstufe bei C_{54}^{+} ist somit keine neue Zwischenstufe, was den klassischen Stufenaufbau nach Hofmann und Rüdorff anbelangt, ist aber eine, wenn man die Anionen-Packung in der Intercalatschicht mit einbezieht.

Die dichter gepackte 2.Stufe hat ihre obere Grenze bei ca. C_{42}^{+} und an dieser Stelle wäre der Potentialknick zum zweiphasigen Übergang (1. + 2.Stufe) zu erwarten. Daß aber der tatsächliche Potentialverlauf bereits bei ca. C_{48}^{+} abknickt, muß damit zusammenhängen, daß bei diesem Punkt bereits das Potential für die untere Zusammensetzung der 1.Stufe mit geringerer Anionen-Packung, ca. C_{30}^{+} , erreicht ist. Am Knickbogen g ist dann die GIV eine einphasige 1.Stufe und, da auch die obere Grenzzusammensetzung (ca. C_{27}^{+}) erreicht ist, repräsentiert die Flanke g-h die Phasenbreite von ca. C_{27}^{+} bis C_{21}^{+} einer dichter mit Anionen gepackten GIV der 1.Stufe.

Die dichtere Anionenpackung hat zur Folge, daß ab ca. C_{27}^{+} aufgrund der zunehmenden Anionendichte die Coulomb-Wechselwirkung zunimmt und der Schichtabstand leicht abnimmt. Die nochmalige Abnahme des Schichtabstands in der Nähe von C_{21}^{+} muß auf die damit einsetzende Bildung von kovalenten CO-Bindungen zurückzuführen sein.

Der waagrechte Potentialbereich bei weiterer Oxidation ab Punkt h entspricht praktisch wiederum einem Zweiphasenbereich aus einer ionischen GIV der 1.Stufe und einer GO-Verbindung mit bereits kovalenten Bindungsanteilen (s. nächsten Abschn.)

Die Stöchiometrie $C_{24}^{+} HSO_4^{-} (H_2SO_4)_y$ ist weder in der Potentialkurve noch im d-Wert-Verlauf des 002-Reflexes durch eine markante Änderung ausgezeichnet. Das bisher aber für die sauren Graphitsalze die allgemeine Zusammensetzung $C_{24n}^{+} X^{-} (HX)_y$ mit n = Stufe favorisiert wurde, ist wohl nicht zuletzt darauf zurückzuführen, daß aus den vorher genannten Gründen der Potentialknick f zufälligerweise bei ca. C_{48}^{+} liegt.

Hinzu kommt, daß in früheren Arbeiten (116,117) die Tatsache, daß bei C_{72}^{+} und C_{96}^{+} keine Potentialstufen sind, meist nicht berücksichtigt wurde und daß der Potentialknick bei ca. C_{54}^{+} entweder nicht registriert oder bewußt vernachlässigt wurde.

Zum Intensitätsverlauf ist festzustellen, daß er im Zweiphasenbereich erwartungsgemäß verläuft und zwar so, daß die Intensität der Stufe, die abgebaut wird, abnimmt und entsprechend diejenige der Stufe, die aufgebaut wird, zunimmt.

Desweiteren fällt auf, daß die Intensität im einphasigen Bereich der 1.Stufe, ab ca. C_{27}^{+} , stärker zunimmt als im vorigen Zweiphasenbereich f-g, genau bei C_{24}^{+} ein Maximum hat und bis ca. C_{21}^{+} wiederum abnimmt, um bei Überoxidation über C_{21}^{+} hinaus wieder zuzunehmen.

Die Stöchiometrie $C_{24}^{+}HSO_4^{-}(H_2SO_4)_y$ ist also insofern ausgezeichnet, daß die Intensität hier ein Maximum hat, was wohl auf die besonders große Symmetrie der Intercalatmoleküle und -ionen (für $y=2$ ergibt sich C_8X -Struktur/Abb.23b) bezüglich der Graphitschicht zurückzuführen ist; dasselbe gilt auch für C_{54}^{+} , wenn z.B. die Zusammensetzung $C_{54}^{+}HSO_4^{-}(H_2SO_4)_{3.5} \equiv C_6X$ vorliegt.

Eine anschließende in situ-Röntgenanalyse während der elektrochemischen Deintercalation ergab, daß zunächst die Schichtkontraktion der 1.Stufe wieder zurückgeht, bis die Stöchiometrie von C_{27}^{+} bis C_{28}^{+} erreicht und das erst dann der zweiphasige Abbau der 1.Stufe erfolgt. Die restliche Auslagerung verläuft dann über dieselben Zwischenstufen, wie bei der Einlagerung, nur eben in umgekehrter Reihenfolge.

In situ Dilatometrie - Galvanostatik

Gerade für Intercalationsprozesse, die i.a. eine relativ große Volumenzunahme des anisotropen Wirtsgitters senkrecht zur Schichtebene zur Folge haben, stellt die Dilatometrie eine wirksame Meßmethode dar. Ein solche Messung kann sogar zur entscheidenden Zusatzinformation werden, so z.B. wenn es bei der röntgenographischen Bestimmung der Schichtabstände einer unbekannten GIV um die Frage der Stufenzuordnung geht. Aber auch zum Studium des Intercalationsmechanismus eignet sich diese Meßtechnik - erfolgt z.B. die Intercalation und Stufenbildung zunächst nur in der Nähe der Schichtränder, nicht aber im Kristallinnern, so sollte sich die daraus resultierende konkave Oberflächenkrümmung in einem Vorseilen der Schichtaufweitung bemerkbar machen, falls der Kristall kleiner als die Auflagefläche ist.

Die bisher publizierten Dilatometrie-Messungen sind leider von relativ schlechter Auflösung (123a,b, 124-126), so daß auch eine in situ Messung während einer galvanostatischen Synthese keinen aufschlußreichen Zusammenhang zur Potentialkurve erkennen läßt (127).

In Abb.24 ist die relative Kristallaufweitung in c-Richtung, als auch die zugehörige Potentialkurve in Abhängigkeit von der Stöchiometrie - berechnet aus dem Ladungsumsatz - für das $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HOPG}$ -System dargestellt.

Als erstes fällt sofort auf, daß jeder Potentialknick auch in der Dilatometerkurve sein Gegenstück hat.

Die beiden Kurven unterscheiden sich nur darin, daß die mehr oder weniger waagrechten Potentialbereiche den steilen Flanken in der Dilatometerkurve entsprechen und umgekehrt. Da aus der Röntgenanalyse des vorigen Abschnitts bekannt ist, daß die waagrechten Potentialbereiche zweiphasige GIV und die steilen Flanken einphasige GIV repräsentieren, ist dieses makroskopische Meßergebnis einleuchtend. - im einphasigen Bereich wird nur die Anionenpackung in der Intercalatschicht erhöht, d.h., die Schichtdicke und damit die Dilatometerkurve bleibt annähernd konstant.

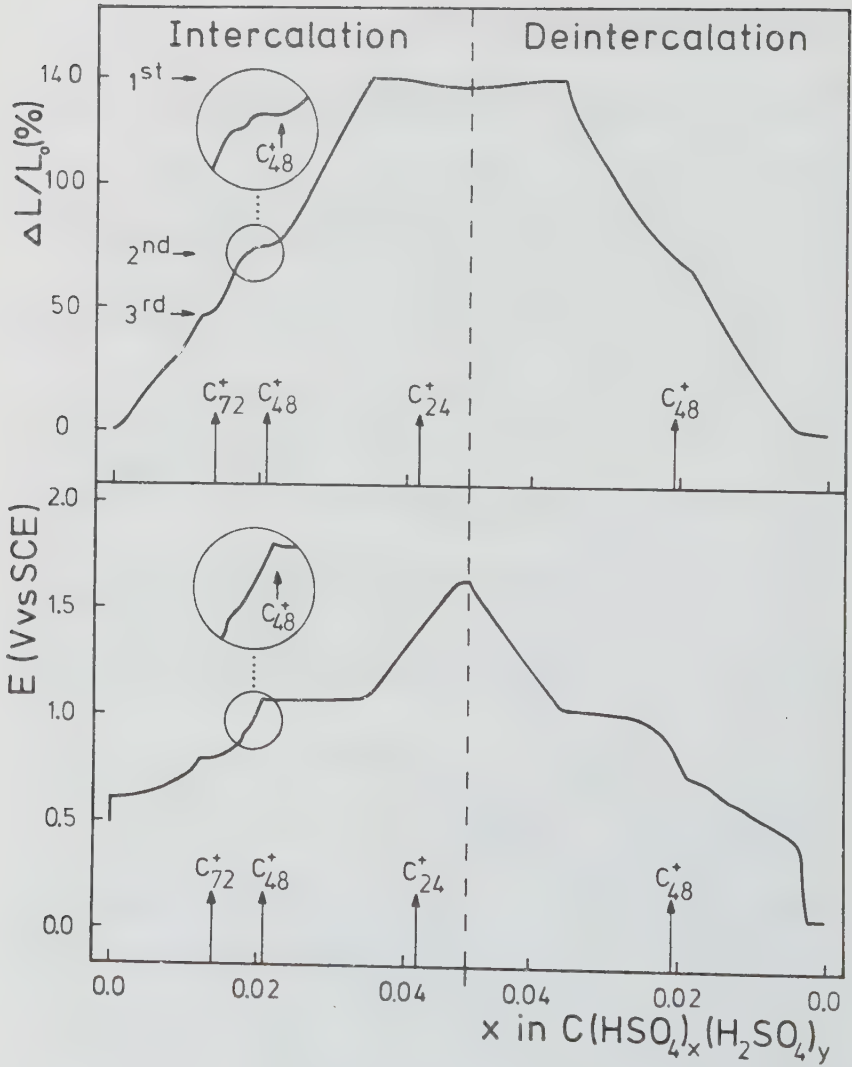


Abb.24 Relative Aufweitung eines HOPG-Kristalls in c-Richtung (oben) und elektrochemisches Potential (unten) während der galvanostatischen Oxidation/Reduktion in H_2SO_4 conc.; $I = 7.5 \mu A$; RT

Die maximale, relative Schichtaufweitung mit ca. 140% - entsprechend einer ersten Stufe - wird bei der Stöchiometrie $x \approx 1/28$ erreicht. Weitere Stufen in der Dilatometerkurve finden sich bei 70% relative Schichtaufweitung und x zwischen $1/48$ und $1/54$, bei 47% und $x \approx 1/82$, sowie andeutungsweise bei 35% und $x \approx 1/110$.

Eindeutig ist damit bewiesen, daß bei der galvanostatischen Intercalation von $\text{HSO}_4^-/\text{H}_2\text{SO}_4$ in HOPG auch die makroskopische Kristallaufweitung über Zwischenstufen verläuft, wobei sich aber nur - wie bei der Röntgenanalyse - die Stufen ≤ 3 eindeutig zuordnen lassen. Desgleichen wird auch bei der Dilatometermessung die Schichtkontraktion im einphasigen Bereich von C_{28}^+ bis C_{21}^+ registriert.

Die anschließende Deintercalation zeigt - wie die Röntgenanalyse - daß diese Schichtkontraktion reversibel ist und daß erst wieder nach Durchlaufen der Stöchiometrie $x \approx 1/28$ der Abbau der 1.Stufe beginnt.

Entsprechend der Potentialkurve für die Deintercalation ist auch die Dilatometerkurve kaum stufenförmig ausgeprägt - nur mehr die 2.Stufe ist angedeutet.

Zum Schluß der Reaktion flacht die Kurve ab und erreicht aber erstaunlicherweise wieder die Schichtdicke des Ausgangskristalls.

Eine analoge Untersuchung mit einem anderen Intercalationssystem, $\text{TaS}_2/\text{K}^+(\text{H}_2\text{O})_y$, erbrachte ein ähnliches Ergebnis (128).

Wie Abb.25 zeigt, wird wiederum jeder Potentialknick ebenfalls in der Dilatometerkurve registriert. Die maximale relative Kristallaufweitung von 50% - entspricht 1.Stufe - wird bei einer Stöchiometrie $x=0.26-0.27$ erreicht.

Wie bei der H_2SO_4 -GIV kommt es im nachfolgenden einphasigen Bereich der 1.Stufe bei Erhöhung der Ionen-Packungsdichte in der Intercalatschicht zu einer leichten Schichtkontraktion.

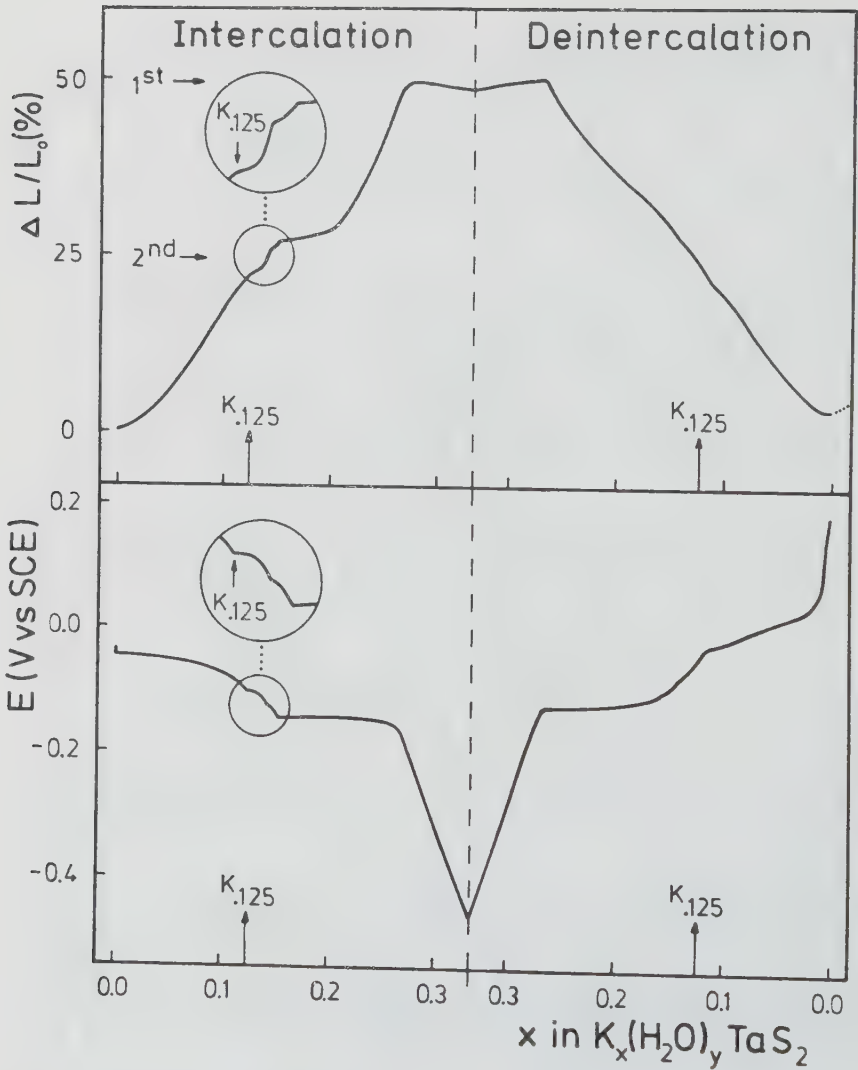


Abb. 25 Relative Aufweitung eines TaS_2 -Kristalls in c-Richtung (oben) und elektrochemisches Potential (unten) während der galvanostatischen Reduktion/Oxidation in O_2 -freier K_2SO_4/H_2O ;
 $I = 2.5 \mu A$; RT

Die scharfen Potentialknice bei $x=0.125$, 0.141 und 0.152 haben alle ihr Gegenstück in der Dilatometerkurve bei ca. der halben maximalen Schichtaufweitung (= 2.Stufe).

Welche dieser Knickpunkte exakt der 2.Stufe entsprechen, läßt sich nicht sagen, da die Packungsdichte nicht bekannt ist und durchaus unterschiedlich sein kann.

Mit Sicherheit läßt sich aber ausschließen, daß selbst der Knickpunkt bei $x=0.125$ einer 3.Stufe entspricht*.

Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen von Riekel et al. (129), die bei der Phasenanalyse der Potentialkurve einphasige Bereiche bei $x=0.22$ (1.Stufe), $0.22/2$ (2.Stufe) und $0.22/3$ (3.St.) finden.

Das Fehlen von Stufen >2 in der Dilatometerkurve bei $K^+(H_2O)_y/2H-TaS_2$ deutet auf Intercalat-Stapelfehlordnung in diesem Intercalationssystem hin und ist ein prinzipieller Unterschied zum $H_2SO_4/HOPG$ -System.

Diese Stapelfehlordnung zeigt sich auch bei der in situ Röntgenanalyse dieses Systems, sowie in einer großen Streuung des T_c -Werts bei Supraleitfähigkeitsmessungen (130).

Außer im Fehlen von Stufen >2 beim $2H-TaS_2$ -System sind die Dilatometerkurven beider Intercalationssysteme aber auffallend ähnlich:

- Die maximale Kristallexpansion ist genau bei dem Punkt beendet, wo die einphasige 1.Stufe beginnt - dies läßt in beiden Fällen auf einheitliche Intercalatschichtdicke schließen.
- Der Verlauf der Dilatometerkurve vom Start bis zur maximalen Expansion ist, in 0-ter Näherung, annähernd linear, d.h., die Schichtdicke auch während der Intercalation einheitlich (keine Kristallverformung). Mit anderen Worten, die Intercalation erfolgt - mit Ausnahme der einphasigen Bereiche - mit annähernd konstanter Intercalat-Packungsdichte.

* Ebenfalls durchgeführte CV-Messungen (mit Peak-Integration) vom $K^+(H_2O)_y/TaS_2$ -System lassen auch keine 3.Stufe erkennen!

- Nach Erreichen der maximal möglichen Packungsdichte im einphasigen Bereich, expandieren beide Kristalle überdurchschnittlich stark, was für den zweiphasigen Bereich wieder eine Erniedrigung der Packungsdichte auf den ursprünglichen Wert schließen läßt.
- Im Bereich der einphasigen 1.Stufe kommt es in beiden Systemen infolge zunehmender Erhöhung der Ionenpackungsdichte zu einer reversiblen Schichtkontraktion.
- Die Deintercalation führt wieder auf die ursprüngliche Schichtdicke zurück, wobei aber sowohl die Potentialkurve wie noch mehr die Dilatometerkurve wesentlich "verschmierter" sind; dies läßt auf einen unterschiedlichen Auslagerungsmechanismus schließen.

In situ Röntgendiffraktometrie - Cyclovoltammetrie

Die elektrochemische GIV-Synthese läßt sich nicht nur durch Vorgabe eines konstanten Stroms und der Messung der resultierenden Potentialänderung der Intercalationselektrode (galvanostatische Intercalation) analytisch verfolgen, sondern auch durch Vorgabe einer bestimmten Spannung und der Registrierung des resultierenden Stroms (potentiostatische Intercalation).

Das CV von HOPG in H_2SO_4 conc. (Abb.26) wurde bei einem Potential von 0 V vs SCE gestartet, aber erst bei einem Potential von ca. 550 mV ($v=5 \text{ mVs}^{-1}$) setzt ein oxidativer Stromfluß ein. Bei weiterer Potentialsteigerung entwickeln sich nacheinander 4 Peaks mit unterschiedlicher Kurvenform.

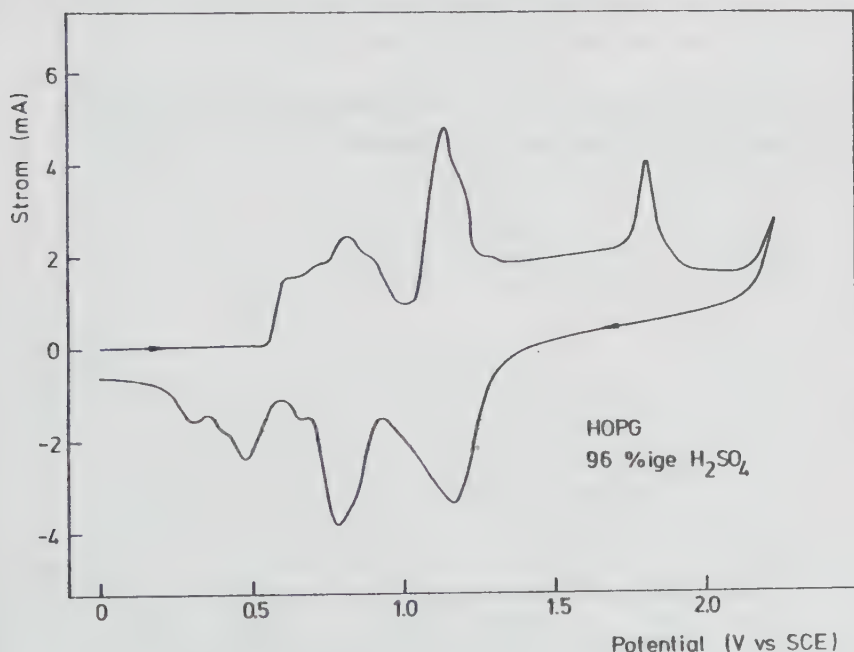


Abb.26 CV von HOPG in H_2SO_4 conc.(ca.96%) mit mittlerer Scan-Geschwindigkeit (5 mVs^{-1}) ; RT

Ein Vergleich der Potentiallage der Peaks mit den Potentialstufen bei der galvanostatischen Oxidation von HOPG in H_2SO_4 conc. sowie das jeweilige makroskopische Verhalten der Intercalations-elektrode (Quellung, Farbänderung, Gasentwicklung) läßt bereits folgende Deutung der CV-Peaks zu:

Der breite "Peak" bei ca. 550 mV bis ca. 1000 mV sollte einer GIV der Stufen $n \geq 2$ entsprechen, der intensivste Peak bei ca. 1100 mV ist dann einer GIV der 1. Stufe zuzuordnen, während der Peak bei ca. 1800 mV auf eine Graphitoxid-Bildung zurückzuführen ist; der scharfe Peak bei ca. 2.25 V schließlich entspricht der anodischen O_2 -Entwicklung.

Das CV zeigt auch, daß bis auf die O_2 -Entwicklung offenbar alle Reaktionen wieder umkehrbar sind.

Der Abb.26 ist aber außerdem zu entnehmen, daß die Geschwindigkeit von 5 mVs^{-1} für diese HOPG-Elektrode offensichtlich etwas zu schnell war, um die Stufen $n > 2$ aufzulösen.

Wie die Peak-Auflösung für dieselbe Reaktion bei wesentlich langsamerer Geschwindigkeit ($v=0.04 \text{ mVs}^{-1}$) ist, zeigt Abb.27.

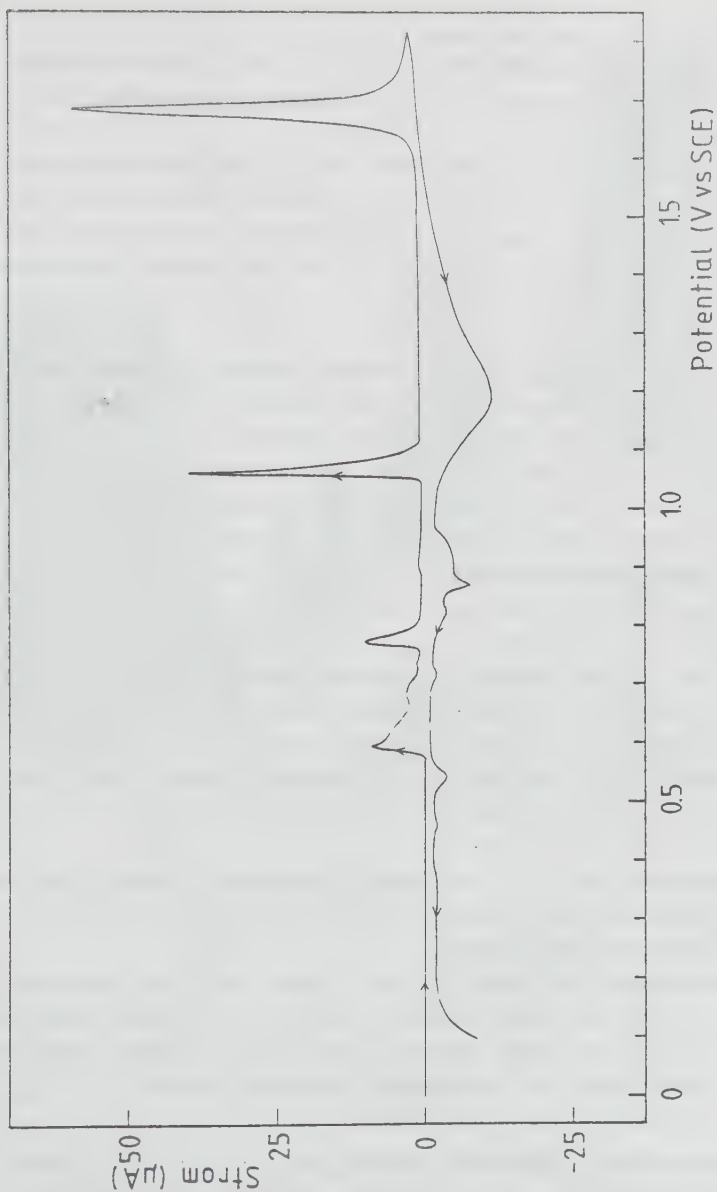


Abb.27 CV von HOPG in H_2SO_4 conc. (ca. 96%) mit extrem langsamer Scan-Geschwindigkeit (0.04 mVs^{-1})
HOPG: ca. $150 \mu\text{g}$; RT

Deutlich ist die weitaus bessere Peakseparierung, sowie die starke Verminderung der Peakbreite - wohl aufgrund geringerer Diffusions-Überspannung bzw. Konzentrations-Überspannung - erkennbar.

Dem CV ist außerdem zu entnehmen, daß die nachfolgende Rückreduktion offenbar nicht mehr so eindeutig umkehrbar verläuft; der Grund dürfte in der wesentlich stärkeren Zerstörung des Graphitgitters bei langsamer, d.h. ausgeprägterer, GO-Bildung zu suchen sein.

Um eine exakte Analyse der Zuordnung Stufe/CV-Peak zu erhalten, ist es wiederum notwendig, die röntgenographische Bestimmung der Schichtabstände in situ durchzuführen.

Die Meßzelle ist ähnlich der bei der in situ Röntgendiffraktometrie während der galvanostatischen Oxidation, nur daß in diesem Fall die Gegenelektrode (H_2 /Pt-Draht) gleichzeitig als Referenzelektrode verwendet wird - es handelt sich also um ein sogenanntes 2-Elektroden-Voltaamm.

In Abb.28 ist das Ergebnis analog der galvanostatischen Oxidation (Abb.22) wiederum dreidimensional dargestellt. Bei dieser Anordnung ist gleichzeitig die Stufenentwicklung, sowie die zugehörige Intensität des stärksten 001-Reflexes in Abhängigkeit vom Voltaamm erkennbar.

Wie erwartet, wird bis zum Beginn eines merklichen oxidativen Stromflusses bei ca. 740 mV vs H_2 /Pt nur der 002-Reflex der HOPG-Elektrode registriert.

Nach Überschreiten eines für HOPG typischen Schwellenpotentials für die Interkalation, entwickeln sich allmählich der 005/4.St.-Reflex, sowie der 004/3.St.-Reflex, wobei aber daneben immer noch der 002/Graphit-Reflex vorhanden ist - allerdings mit abnehmender Intensität.

Das Vorhandensein mehrerer Phasen (bis zu 3) erklärt auch die relativ geringe Peak-Auflösung in diesem Potentialbereich.

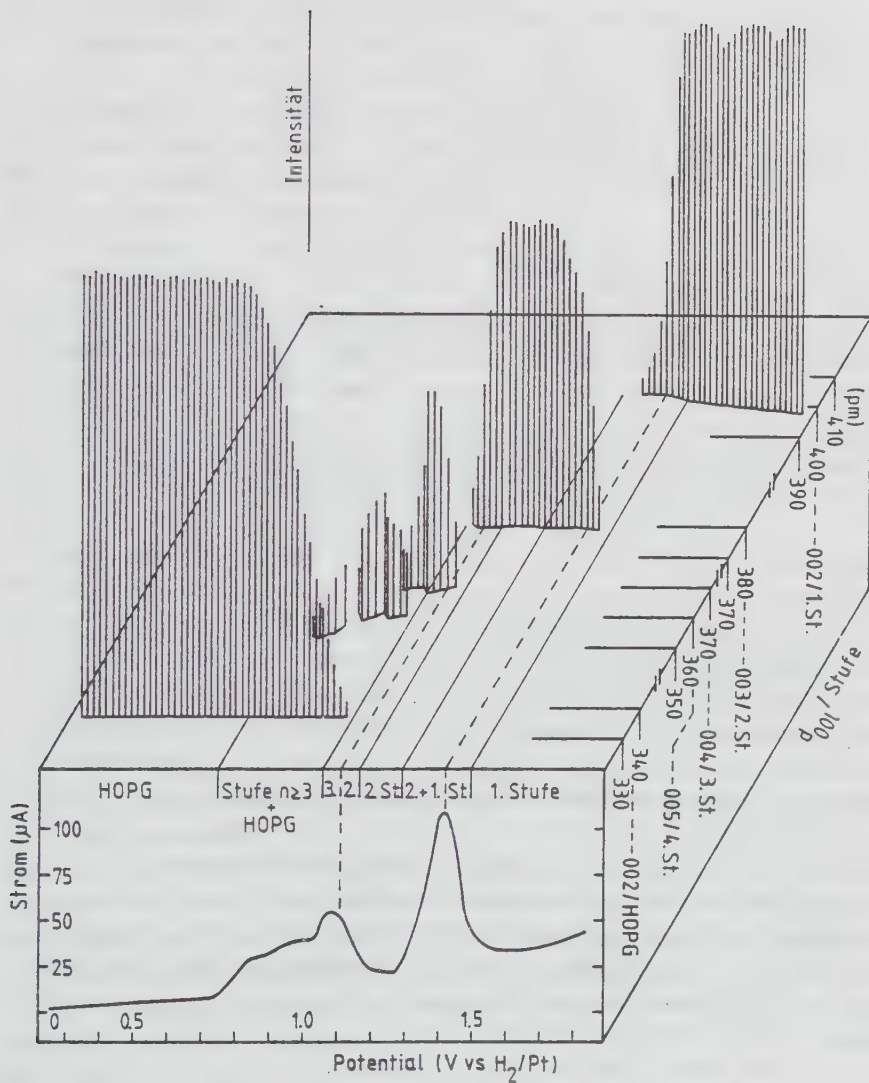


Abb.28 Schichtabstand und Intensität des intensivsten 001-Reflexes jeder Stufe (oben) und Voltagramm (unten) von HOPG bei der Oxidation in H₂SO₄ conc.
HOPG: 758 μg (Fläche ca. 0.4 cm²) ; v = 0.1 mVs⁻¹; RT

Erst kurz vor Einsetzen eines Peak-Stroms bei ca. 1040 mV vs H_2/Pt (ca. 850 mV vs SCE) ist der HOPG-Reflex verschwunden und die GIV ist kurzzeitig eine einphasige 3.Stufe.

Der Peak von ca. 1040 mV bis ca. 1180 mV entspricht dem Abbau der 3.Stufe bei gleichzeitigem Aufbau der 2.Stufe, wobei bei Peakende (ca. 1180 mV) die GIV zum erstenmal eine einphasige 2.Stufe ist.

Im Potentialbereich von ca. 1180 bis 1280 mV bleibt die GIV eine einphasige 2.Stufe.

Der intensivste Peak von ca. 1280 mV bis ca. 1500 mV ist wieder ein Zweiphasengebiet, bestehend aus 2. und 1. Stufe. Nach diesem Peak, ab ca. 1500 mV, ist die GIV eine einphasige 1.Stufe und weitere Potentialsteigerung bewirkt nur mehr eine leichte Kontraktion des Schichtabstands, wie sie auch schon bei der galvanostatischen Oxidation festgestellt wurden.

Zum Intensitätsverlauf ist anzumerken, daß in den zweiphasigen Bereichen die Intensität der Stufe, die abgebaut wird, abnimmt und entsprechend diejenige der neuen Stufe zunimmt.

Dabei überwiegt in Peakbereichen mit positiver Steigung noch die Intensität der alten Stufe, erreicht genau im Scheitelpunkt (Steigung 0) das Intensitätsverhältnis 1 : 1 (gestrichelte Linie) und in Peakabschnitten mit negativer Steigung überwiegt dann zunehmend die Intensität der neuen Stufe.

Die in situ Analyse der Stufenentwicklung mittels Röntgendiffraktometrie bei potentiodynamischer Intercalation beweist eindeutig, daß auch bei dieser elektrochemischen Methode die Reaktion über Zwischenstufen bis zur 1.Stufe verläuft, wobei aber einphasige GIV bestenfalls erst ab Stufe $n < 3$ realisiert werden.

In situ Dilatometrie - Cyclovoltammetrie

Wie schon bei der galvanostatischen Intercalation erlaubt die hochauflösende in situ Dilatometrie bei potentiodynamischer Intercalation wiederum den Vergleich, wie mikroskopisch (durch Röntgen) bestimmte Schichtabstandsänderungen in c-Richtung sich makroskopisch auf den Gesamtkristall auswirken.

In Abb.29 gibt die obere Kurve die relative Kristallaufweitung von HOPG (0.3808 mg, 72 μm dick) in c-Richtung während sehr langsamer CV-Messung (Zeitbedarf für Intercalation bzw. Deintercalation je 12 h) wieder.

Der Dilatometerkurve ist zu entnehmen, daß keinerlei makroskopische Veränderung am HOPG-Kristall auftreten, so lange nicht das zur Intercalation notwendige Schwellenpotential (abhängig vom Graphitmaterial, sowie vom Elektrolyten) erreicht ist.

Danach setzt sofort mit Einsetzen des Intercalationsstroms bei ca. 650 mV (Punkt 1) auch eine makroskopische Kristallexpansion in c-Richtung ein, wobei die maximale Aufweitung bei Punkt 7 - entsprechend einem Potential von ca. 1160 mV vs SCE - erreicht ist.

Die markierten Punkte 1-7 der Dilatometerkurve haben wiederum alle ihr Gegenpart im CV und repräsentieren jeweils den Anfang bzw. das Ende eines Strompeaks.

Ausgehend von der maximalen Expansion bei Punkt 7 entsprechen die Punkte 5, 3 und 2 in der Dilatometerkurve genau der theoretischen Kristallaufweitung für eine 2., 3. und 4.Stufe. Wie schon bei der galvanostatischen in situ Dilatometrie-Messung, so zeigt sich auch in diesem Fall bei der 2.Stufe die Anomalie, daß eine weitere 2.Stufe mit etwas größerem Schichtabstand entsteht.

Während bei der galvanostatischen Oxidation dieser Aufbau der 2.Stufe durch den Potentialknick bei C_{53}^+ angezeigt wird, repräsentiert entsprechend im CV der Punkt 5 zu Beginn des Strompeaks bei ca. 960 mV diesen Fakt.

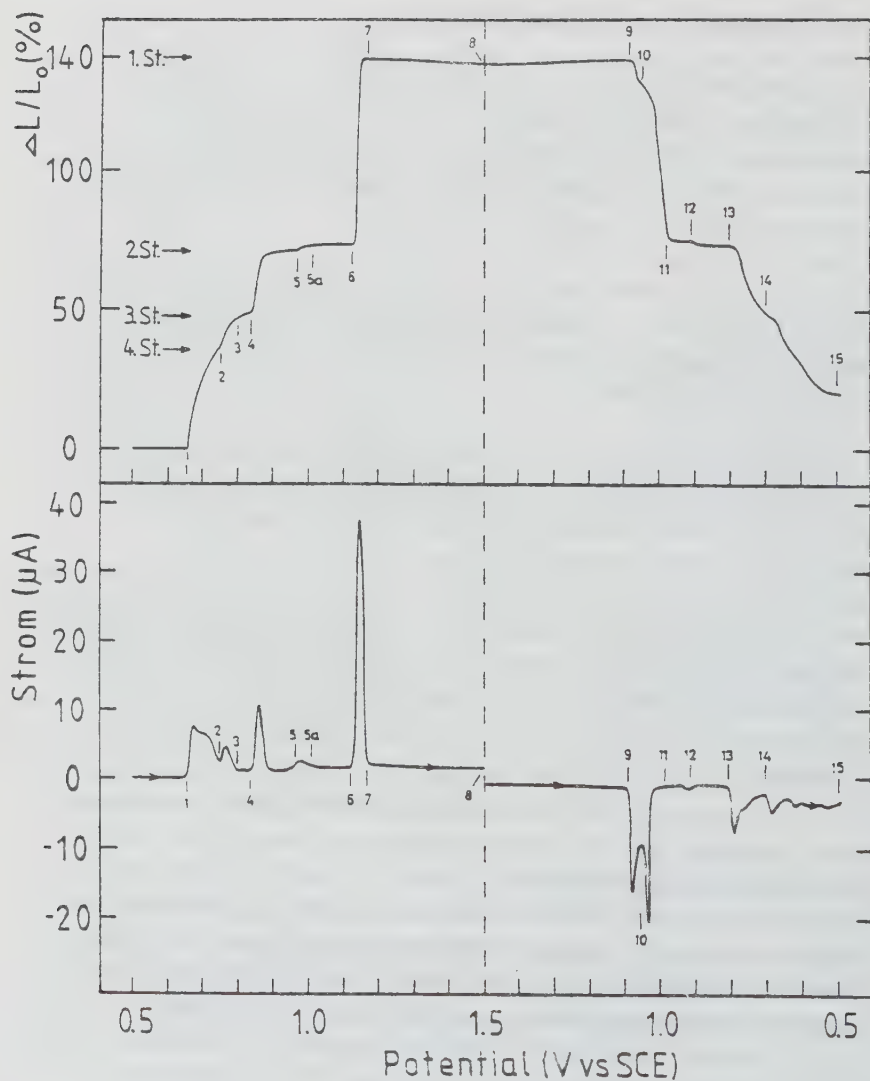


Abb.29 Relative Aufweitung eines HOPG-Kristalls in c-Richtung (oben) und hochaufgelöstes CV (unten) bei Oxidation in H_2SO_4 conc.
HOPG: 308 μg , 72 μm dick ; $v = 0.023 \text{ mVs}^{-1}$; RT

Da sowohl bei der galvanostatischen Oxidation, wie bei der potentiostatischen Synthese in der GIV gleichzeitig ein Ladungsumsatz stattfindet, d.h., die Oxidation bzw. Intercalation weiter fortschreitet, ohne daß der Schichtabstand stark steigt, bedeutet dies, daß die neue 2.Stufe mit etwas größerem Schichtabstand eine größere Anionen-Packungsdichte haben muß. Die geringfügige Zunahme des Schichtabstands bei größerer Packungsdichte kann z.B. durch eine Umorientierung der $\text{HSO}_4^- / \text{H}_2\text{SO}_4$ -Tetraeder verursacht werden.

Im Potentialbereich zwischen Punkt 7 und 8 wird dagegen die 1.Stufe dichter aufgefüllt, was sich in diesem Fall in einer Schichtkontraktion bemerkbar macht.

Mit Beginn der Reduktion (Deintercalation) bei Punkt 8 wird zunächst nur die Anionendichte in der 1.Stufe kontinuierlich erniedrigt - was sich in der völligen Beseitigung der Schichtkontraktion bis zur ursprünglichen maximalen Kristall-expansion zeigt.

Erst mit Einsetzen des Strompeaks bei Punkt 9 beginnt der eigentliche (zweiphasige) Abbau der 1.Stufe zur 2.Stufe. Interessanterweise wird die Deintercalation in diesem Bereich nicht - wie bei der Intercalation - durch einen Strompeak, sondern durch 2 Peaks im CV repräsentiert, d.h., es werden zwei unterschiedlich oxidierte C-Bereiche bei ihrem entsprechenden Reduktionspotential reduziert.

Die 2-Stufenreduktion im CV beim Abbau der 1.Stufe wirkt sich auf die Dilatometerkurve derart aus, daß die zunächst rasche Abnahme der Kristall-expansion ab Punkt 10 (Beginn des 2.Reduktionspeaks) eine Verzögerung erfährt.

Bei Punkt 11 ist der Schichtabstand der dichter gepackten 2.Stufe erreicht und bei Punkt 12 erfolgt wieder die reversible Umwandlung in die weniger dichte Anionen-Packung der 2.Stufe mit der etwas geringeren Kristall-expansion.

Dieser damit verbundene geringe Ladungsumsatz zeigt sich im langsamen CV wieder durch den kleinen Peak bei ca. 900 mV.

Ab Punkt 13 setzt der elektrochemische Abbau zu Stufen ≥ 3 ein, um ab Punkt 14 durch Einsetzen und allmähliches Überwiegen von Nebenreaktionen am Metallkontakt gestoppt zu werden - mit dieser Dilatometer-Zelle ist mit der CV-Methode der ursprüngliche Schichtabstand nicht mehr erreichbar.

Legt man durch Punkt 1 (= Beginn der Kristallexpansion) und Punkt 7 (= maximale Kristallexpansion) eine Gerade - die ja die Intercalation mit konstanter Packungsdichte repräsentiert - so fällt sofort auf, daß immer dann, wenn das Intercalations-Potential für die jeweilige Stufe erreicht ist, die Kristallexpansion zunächst überproportional ansteigt. Gegen Ende des Zweiphasenbereichs wird die Intercalation so verzögert, daß die Dilatometerkurve genau dann diese hypothetische Gerade schneidet, wenn die theoretische Kristallaufweitung für eine 3.Stufe, 2.Stufe (mit geringerer Anionen-Packungsdichte) bzw. 1.Stufe erreicht ist.

Im Mittel sieht es also so aus, als ob die GIV-Zwischenstufen (3.bis 1.) mit konstanter Intercalat-Packungsdichte synthetisiert worden wäre.

Hochauflösende Cyclovoltammetrie

Das H_2SO_4 /Graphit-System wird im allgemeinen als der Idealtyp eines völlig reversiblen Intercalationssystems gemäß der Gleichung



angesehen.

In der Tat ist die Ladungsausbeute bei galvanostatischer Rückreduktion der salzartigen H_2SO_4 -GIV nahezu 100% (Abb.21) und auch die Ergebnisse der in situ Röntgendiffraktometrie, sowie der - Dilatometrie (Abb.24) zeigen, daß nach der Deintercalation praktisch wieder der ursprüngliche Graphitabstand im HOPG erreicht wird.

All dies kann dazu verleiten, obige These zu untermauern, doch bereits das langsame CV während der in situ Dilatometrie/CV-Messung (Abb.29) zeigt ein differenzierteres Bild.

Daß die 2-Stufen-Reduktion beim Abbau der 1.Stufe auch registriert wird, wenn statt der Dilatometer-Elektrode (relativ viel Metallbleche im Vergleich zur HOPG-Fläche) nur ein dünner Pt-Draht als Kontakt verwendet wird, zeigt Abb.30.

Das CV (Abb.30) beweist eindeutig, daß nach Erreichen der 1.Stufe bei der nachfolgenden Auslagerung nicht einfach nur die HSO_4^- -Ionen + H_2SO_4 -Moleküle ausgelagert werden, sondern daß sich bei der Oxidation von HOPG in H_2SO_4 conc. bis zur 1.Stufe noch eine andere Verbindung als $\text{C}_n^+ \text{HSO}_4^- (\text{H}_2\text{SO}_4)_y$ oxidativ gebildet haben muß.

Da der Incalationspeak für die 1.Stufe nicht aufgespalten ist, spricht vieles dafür, daß erst in einer nachgeschalteten internen Redox-Reaktion, ca. die Hälfte der C-Atome der GIV einen etwas anderen Oxidationsgrad erhalten haben.

Es steht außer Zweifel, daß in der $\text{HSO}_4^-/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Intercalationsschicht H-Brückenbindungen vorliegen (9a, 121).

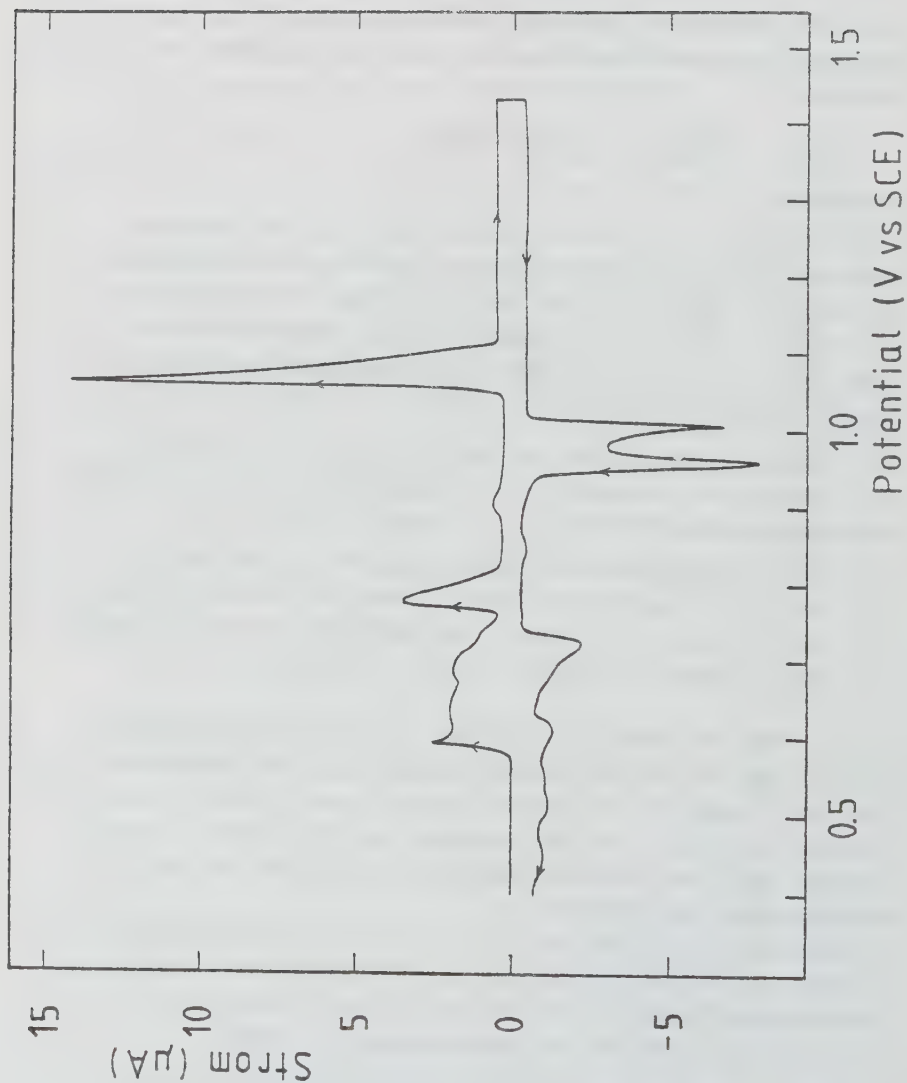
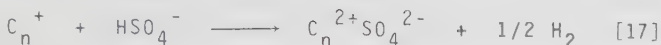
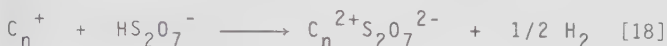


Abb.30 Langsames CV von HOPG ; Intercalation bis 1.Stufe
 Elektrolyt: H_2SO_4 conc.(ca.96%)
 HOPG: 45 µg ; $v = 0.05 \text{ mVs}^{-1}$; RT

Eine interne, d.h. nur in der GIV stattfindende, Redox-Reaktion wäre somit:



Da andererseits das H_2SO_4/H_2O -System ein äußerst komplexes Gleichgewichtssystem ist und in 100%iger H_2SO_4 z.B. das Konzentrationsverhältnis $HSO_4^- : HS_2O_7^{2-} = 4 : 1$ bei Raumtemperatur ist (131) - wobei mit zunehmendem H_2O -Gehalt immer weniger $HS_2O_7^{2-}$ vorliegt - wäre auch die Reaktion



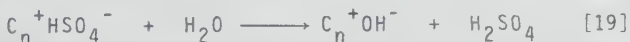
denkbar.

Dies würde in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Iskander und Vast (132) stehen, die das Ion $S_2O_7^{2-}$ aufgrund von Raman-Messungen an H_2SO_4 -GIV der 1.Stufe postulieren.

Da aber das Normalpotential von H^+/H_2 0 V vs NHE ist und die Graphitsalze an dieser Stelle im CV ein Potential von ca. 1100 mV haben, erscheint es äußerst unwahrscheinlich, daß ein C_{24}^+ -Salz reduzierend auf die Protonen wirkt.

Auch eine andere Redox-Reaktion, nämlich die Oxidation von SO_4^- bzw. HSO_4^- zu $S_2O_8^{2-}$ bzw. $HS_2O_8^-$ bei der galvanostatischen Oxidation ist jedoch auszuschließen, da hierfür je nach pH ein Oxidationspotential +2 V notwendig ist (133) und die GIV an dieser Stelle nur ca. 1100 mV hat; außerdem müßte dann diese Oxidations-Reaktion als anodischer Peak im CV registriert werden.

Eine weitere Möglichkeit einer nachgeschalteten langsamen Reaktion wäre die Hydrolyse des Graphitsalzes nach:



Da OH^- eine stärkere Base als HSO_4^- ist, haben die C-Atome auch einen anderen Oxidationsgrad als in $C_n^+HSO_4^-$; so sollte das Hydrolyseprodukt besser als C_nOH formuliert werden.

Falls die Aufspaltung des Auslagerungspeaks auf diesem Hydrolyse-Effekt beruht, so sollten eigentlich auch die Graphitsalze der höheren Stufen bei der Auslagerung eine 2-Stufen-Reduktion ergeben.

Der Abb.31 ist aber zu entnehmen, daß dies nicht der Fall ist.

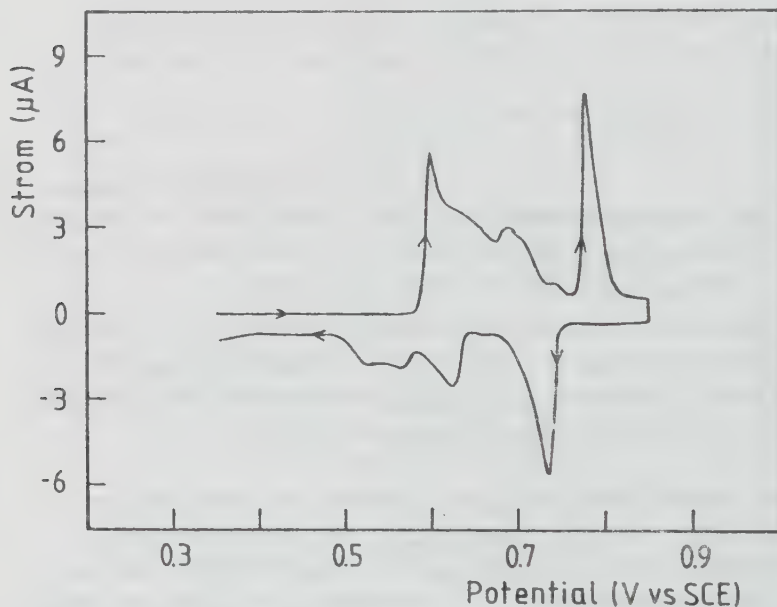


Abb.31 Lang .mes CV von HOPG ; Intercalation bis 2.Stufe
 Elektrolyt: H_2SO_4 conc.(ca.96%)
 HOPG: 86 μg ; $v = 0.05 \text{ mVs}^{-1}$; RT

Des weiteren sollte sich bei einer Hydrolyse-Reaktion ein "Zeiteffekt", sowie ein starker Einfluß der H_2O -Konzentration bemerkbar machen.

Während im ersten Fall ein solcher Effekt nicht erkennbar ist - auch längeres Stehenlassen (14 h) der $\text{C}_{24}^+\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)_y$ -GIV bei 1100 mV verändert das Peakflächen-Verhältnis nicht wesentlich - hat die H_2O -Konzentration einen starken Einfluß auf das langsame CV.

In 99%iger H_2SO_4 ist der Auslagerungspeak nicht mehr aufgespalten, wie der Abb.32 zu entnehmen ist.

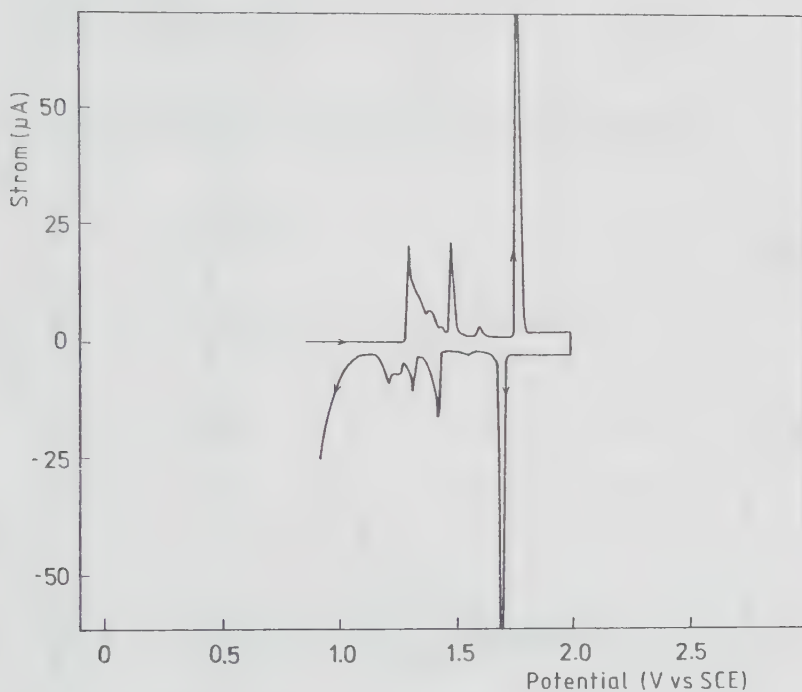


Abb.32 Langsames CV von HOPG ; Intercalation bis 1.Stufe
Elektrolyt: H_2SO_4 (99%)
HOPG: 240 μg ; $v = 0.05 \text{ mVs}^{-1}$; RT

Ein Vergleich der Potentiallage dieses Auslagerungspeaks mit dem "Zweispitz" in konzentrierter H_2SO_4 (Abb.30) zeigt, daß offensichtlich der linke Peak (kleineres Potential) die Reduktion der nachgeschalteten Oxidation darstellt.

Auch der Deintercalationspeak für die 1. Stufe in 80%iger H_2SO_4 ist nicht aufgespalten (Abb.33); allerdings ist der Peak wesentlich breiter und weniger scharf als in 99%iger H_2SO_4 . So ist das Verhältnis der Peak-Halbwertsbreite von Intercalationspeak : Deintercalationspeak der 1. Stufe im ersteren Fall ca. 1:2, dagegen in der 99%igen H_2SO_4 ca. 1:1.

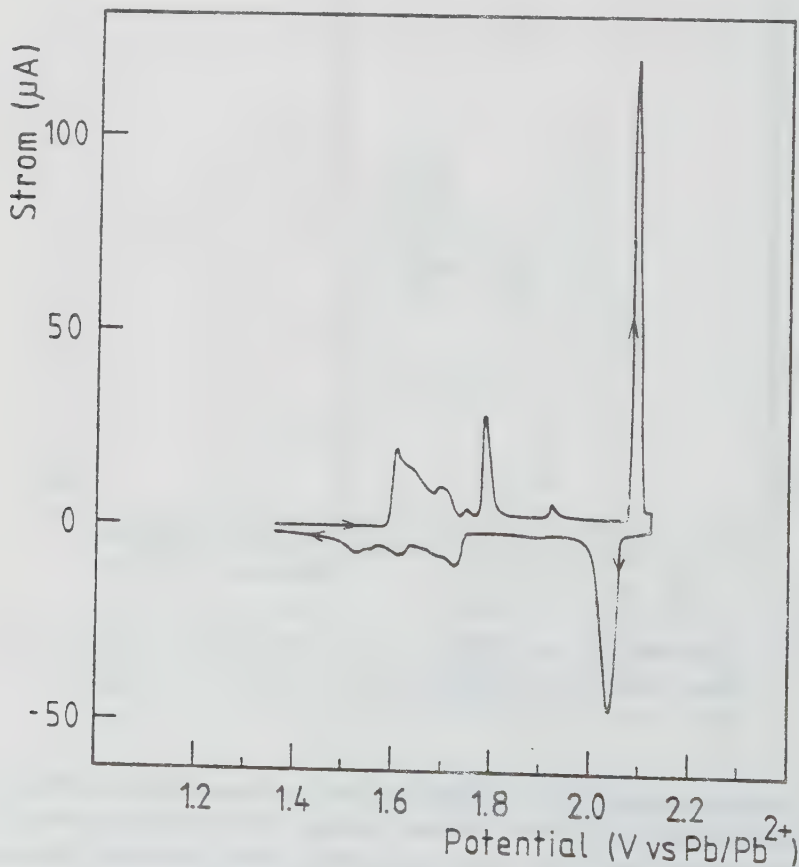


Abb.33 Langsames CV von HOPG ; Intercalation bis 1. Stufe
 Elektrolyt: H_2SO_4 (80%)
 HOPG: 247 μg ; $v = 0.05 \text{ mVs}^{-1}$; RT

Welche der vorgeschlagenen Möglichkeiten zutreffend für die Aufspaltung des Auslagerungspeaks der 1. Stufe in H_2SO_4 conc. ist, oder ob eine völlig andere Reaktion dafür verantwortlich ist, kann mit den bisherigen Versuchen nicht definitiv entschieden werden.

Sicher ist nur, daß bei der elektro-chemischen Deintercalation von der 1. zur 2. Stufe in H_2SO_4 conc. die Reduktion über 2 Stufen mit unterschiedlichem Reduktionspotential verläuft, wobei sich auch nach mehrmaligem Zyklisieren das CV in Abb.30 nicht ändert.

Die Auslagerungspeaks der Stufen $n \geq 2$ sind dagegen auch in H_2SO_4 conc. nicht aufgespalten.

In 99%iger H_2SO_4 und in weniger konzentrierter Schwefelsäure (90-70%) findet dagegen keine Peakaufspaltung des Auslagerungspeaks der 1. Stufe statt. Die Peaks unterscheiden sich allerdings darin, daß mit zunehmendem H_2O -Gehalt die Halbwertsbreite des Deintercalations-Peaks der 1. Stufe immer größer wird.

Den langsamen CV (Abb.30-33) ist noch ein weiterer interessanter Effekt zu entnehmen:

Bei einer derart langsam durchgeführten Intercalationsreaktion (Zeitbedarf eines Zyklus Intercalation/Deintercalation für $45 \mu\text{g}$ HOPG in H_2SO_4 conc. = 19 h / Abb.30) kann angenommen werden, daß die "schnelle" Intercalationsreaktion praktisch im Gleichgewicht verläuft, d.h., daß keine Potentialdifferenz zwischen Intercalations- und Deintercalationspeak zu erwarten ist.

In der Realität ist dies aber offensichtlich nicht so, denn für alle Stufen ergibt sich zwischen Intercalations- und Deintercalationspeak eine Potentialdifferenz von ca. 75 mV. Die Intercalationsreaktion ist also im strengen Sinn nicht reversibel ($\hat{=}$ keine Potentialdifferenz), sondern nur umkehrbar. Die Auslagerung erfolgt zwar in H_2SO_4 conc. zu nahezu 100%, erfordert aber für jede Stufe eine zusätzliche Aktivierungsenergie, die sich in der "Deintercalations-Überspannung" von ca. 75 mV zeigt. Diese sinkt mit zunehmendem H_2O -Gehalt leicht von ca. 75 mV in 99-96%iger H_2SO_4 auf ca. 50 mV für 80-70%ige H_2SO_4 .

Gepulste galvanostatische Oxidation

Es ist bekannt, daß sich Graphitsalze in wässrigen Mineralsäuren (ca. 5-30 Gew.% H_2O) elektrochemisch noch weiter oxidieren lassen (Überoxidation), wobei sich ein GO bildet (52,84,116,134-136), das sich vom chemischen GO (137-139) vor allem in zwei Punkten unterscheidet:

So ist der Oxidationsgrad des elektrochemisch synthetisierten GO's mit ca. $0.45 e^-/C$ (52) wesentlich geringer, als der des chemischen GO's der Idealzusammensetzung $C_8O_4H_2$ (140,141) mit $0.75 e^-/C$ und als Folge des geringeren Oxidationsgrades ist das elektrochemische GO - trotz kovalenter Bindungen - noch ein guter Elektronenleiter (65) - mindestens so gut wie der Ausgangsgraphit - wogegen das Endprodukt des chemischen GO's ein Isolator ist.

Werden wiederum während der galvanostatischen Oxidation "gleichzeitig" die Potentiale E_i und $E_{i=0}$ (Kap.3) registriert so sollte sich beim Übergang Graphit $\rightarrow$ Graphitsalz $\rightarrow$ überoxidiertes Graphitsalz $\rightarrow$ Graphitoxid die Potentialdifferenz

$$\Delta E = E_i - E_{i=0} = \eta_D + \eta_K + I R_{E1} \quad [12]$$

immer dann ändern, wenn die Bindungs- bzw. Reaktionsverhältnisse in der Intercalationselektrode wechselt.

In H_2SO_4 conc. als Elektrolyt kann bei langsamer Oxidation nicht nur die Durchtritts-Überspannung η_D , sondern auch der Term IR_{E1} vernachlässigt werden, sodaß

$$\Delta E = E_i - E_{i=0} = \eta_K \quad [20]$$

ist.

Abb.34 zeigt eine solche gepulste galvanostatische Oxidation in H_2SO_4 conc. für eine HOPG-Elektrode.

Im Potentialbereich der Graphitsalze (bis Punkt 6) fällt auf, daß zu Beginn die Intercalationsreaktion am wenigsten im Gleichgewicht verläuft, d.h., ΔE am größten ist.

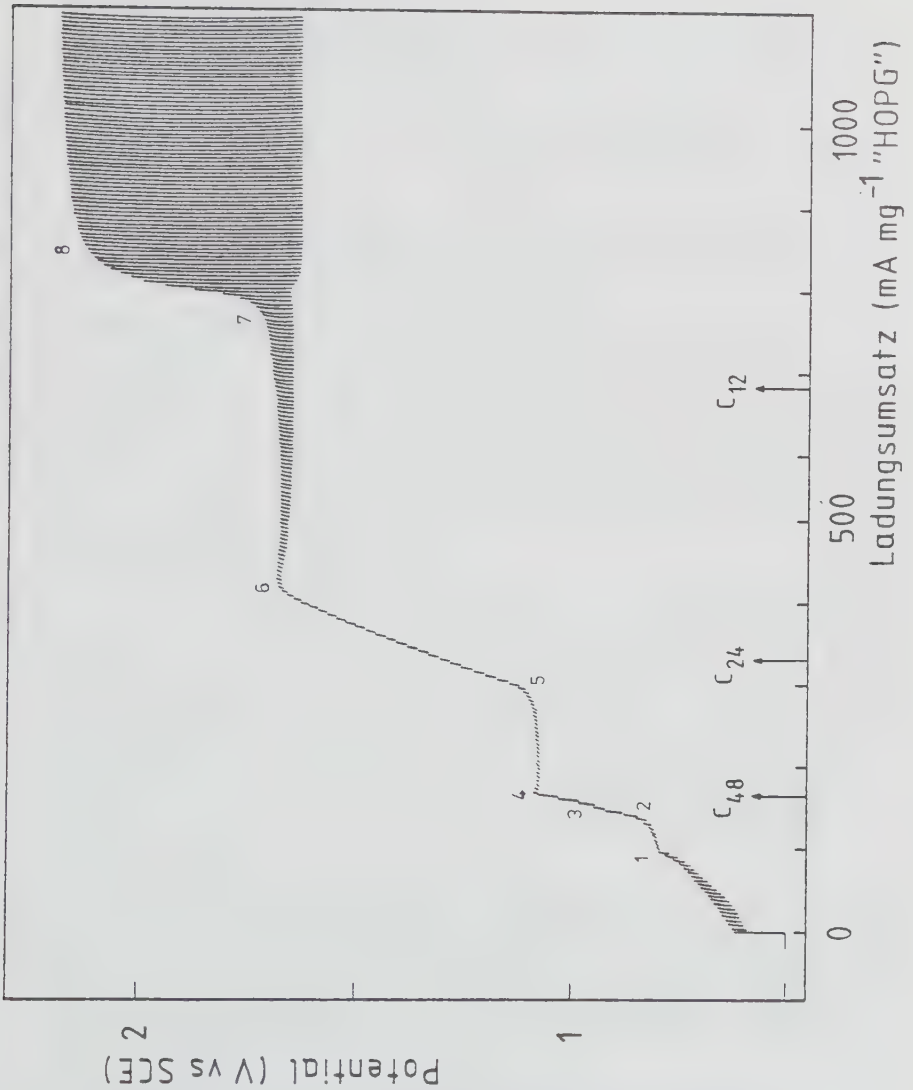


Abb. 34 Gepulste galvanostatische Oxidation von HOPG in H_2SO_4 conc.
HOPG: 155 μg ; $I = 10 \mu\text{A}$ ($\hat{i} \approx 20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) ; RT
obere Kurve: E_i ; untere Kurve: $E_{i=0}$
Puls: jeweils 76 s Strom an, 64 s Strom aus

Nach Erreichen von Punkt 1 (C_{80-81}) wird die Potentialdifferenz ΔE extrem klein und bleibt es auch bis Punkt 6 (C_{19-20}). Dies deutet darauf hin, daß die große Potentialdifferenz in der entsprechenden Kurve für die HOPG-Oxidation im schlecht-leitenden NBu_4AsF_6/SO_2ClF -Elektrolyten (Kap.3/Abb.19) im wesentlichen vom IR-Abfall herrührt.

Dieser fehlende IR-Term im H_2SO_4 -Elektrolyten macht es möglich, daß die Potentialdifferenz ΔE auch extrem kleine Unterschiede im konzentrationsbedingten Überspannungsterm η_D widerspiegelt.

So ist eindeutig erkennbar, daß - außer im mehrphasigen Bereich bis Punkt 1 - auch die "waagrechten" Zweiphasenbereiche aus 3. + 2.Stufe (Abschnitt 1-2) und 2. + 1.Stufe (Abschnitt 4-5) eine deutlich höhere Potentialdifferenz ΔE aufweisen, als die einphasigen Bereiche 2-4 und 5-6.

Aber selbst in den letzteren Abschnitten sind noch deutliche Unterschiede erkennbar. So ist im Bereich der einphasigen 2.Stufe (Flanke 2-4) kurz vor und ca. bis C_{54}^+ (Punkt 3) die Potentialdifferenz $\Delta E = 0$, nach dem Potentialknick bei ca. C_{54}^+ wird ΔE wieder >0 , um kurz vor dem Knickpunkt 4 bei C_{48}^+ wieder annähernd 0 zu werden.

Ähnliches gilt für die Potentialflanke 5-6, die eine einphasige 1.Stufe repräsentiert. So ist $\Delta E = 0$ im Bereich ca. C_{26}^+ bis ca. C_{22}^+ und wird bei höherem Einlagerungsgrad bis Punkt 6 (ca. C_{19}) zunehmend größer.

Damit bestätigt auch die gepulste galvanostatische Interkalation die herausragende Stellung der Stöchiometrien $C_{54}^+HSO_4^-(H_2SO_4)_y$ und $C_{24}^+HSO_4^-(H_2SO_4)_y$. Und steht damit in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der in situ Röntgen-diffraktometrie (Abb.22) während der galvanostatischen Oxidation.

Eine deutliche Änderung im ΔE -Verhalten findet sich jedoch im Bereich der Überoxidation ab Punkt 6. Während E_i im Bereich 6 bis 7 leicht ansteigt, sinkt das Ruhepotential $E_{i=0}$ eindeutig zunehmend ab, sodaß ΔE kontinuierlich mit zunehmender Oxidation größer wird.

Sowohl das nur leichte Ansteigen von E_i , aber vor allem das Absinken des Ruhepotentials $E_{i=0}$ im Potentialbereich 6-7 widerlegt eindeutig die von Fujii u. Matsuo (135) vorgeschlagene These, daß bei der Überoxidation ein Graphitsalz $C_{24}^{2+}(HSO_4^-)_2(H_2SO_4)_{1.5}$ entsteht - in diesem Fall müßte das Ruhepotential entsprechend dem hohen Oxidationsgrad stark zunehmen.

Dagegen steht das leichte Absinken von $E_{i=0}$ und der nur leichte Anstieg von E_i in Übereinstimmung mit dem Aufbau kovalenter Bindungen (C_nOH , $C_n=O$, CO , CHO); wie beim GF müßte auch beim GO mit zunehmendem Anteil an kovalenten Bindungen das Ruhepotential - aufgrund $C_n^+ \rightarrow C_n^{\delta+} (\delta < 1)$ - absinken. Der titrierbare Ladungsanteil steigt jedoch mit zunehmender Oxidation und Ausbildung kovalenter Bindungen weiterhin an (52), was jedoch nicht zu dem Trugschluß führen darf, diese überoxidierten GIV z.B. als Graphitsalz C_{12}^+ , C_8^+ , C_6^+ , etc. zu formulieren (142).

Gegen solche Graphitsalze spricht auch die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit mit zunehmender Überoxidation (51) und die Invarianz der titrierbaren Ladungsmenge bei einem H_2O -Gehalt von 5-30% (52).

Außerdem haben Fischer et al. durch ESCA-Messungen an überoxidiertem GIV gezeigt, daß bei C_{12} kovalente CO-Bindungen vorliegen (143), was die Autoren jedoch nicht hindert, von C_{12}^+ -GIV zu sprechen.

Dem Vorschlag derselben Autoren jedoch, daß im Bereich der Überoxidation (Potential-Plateau 6-7) die Oxidations-Reaktion $SO_4^{2-} \rightarrow S_2O_8^{2-}$ stattfindet und Graphitsalze mit verschiedenen Peroxopolysulfat-Ionen, $S_nO_{4n}^{2-} (n > 1)$, entstehen, kann aus folgenden Gründen nicht zugestimmt werden:

- (1) Das Normalpotential für $SO_4^{2-}/S_2O_8^{2-}$ beträgt >2 V, das Potentialplateau 6-7 liegt jedoch bei nur 1.68 V; außerdem wird $S_2O_8^{2-}$ nach Hofmann und Rüdorff (9a) zur Darstellung des Graphitsalzes $C_{24}^+HSO_4^-(H_2SO_4)_y$ verwendet.

- (2) Die obige Redox-Reaktion müßte als reversibler Peak im CV zwischen dem 1.Stufe-Peak und dem GO-Peak liegen, was jedoch nicht der Fall ist, wie die Abb.26-27 zeigen.

Die größte Differenz ΔE wird jedoch ab dem steilen Anstieg von E_i im Bereich 7-8 erreicht. Dies ist auf die nun einsetzende irreversible Elektrolyt-Zersetzung (O_2 -Entwicklung) zurückzuführen - bei Ausschalten des Stroms wird diese Reaktion sofort abgebrochen und das Potential sinkt auf den Wert $E_{i=0}$. Den Beginn der O_2 -Entwicklung jedoch mit der Stöchiometrie C_{12} in Verbindung zu bringen, ist schlicht falsch. Der Beginn dieser Reaktion hängt sowohl vom H_2O -Gehalt ab, als auch vom Graphitmaterial, sowie von der Stromdichte (Abb.35) und ist somit eine kinetisch-gesteuerte Reaktion.

Wie Besenhard gezeigt hat (52), ist mit der O_2 -Entwicklung jedoch nicht die Weiteroxidation des Graphits unterbunden, sondern diese Überoxidation läuft nur mit geringerem Ladungsumsatz ab; der maximale Oxidationsgrad wurde für Graphitfolie zu ca. $0.45 e^-/C$ ermittelt.

Die Aufnahme von Potentialkurven $\Delta E = E_i - E_{i=0}$ mittels gepulster galvanostatischer Oxidation ist somit ein eindrucksvolles Beispiel, wie mit relativ einfachen elektrochemischen Methoden eine hochauflösende in situ Messung erreicht werden kann.

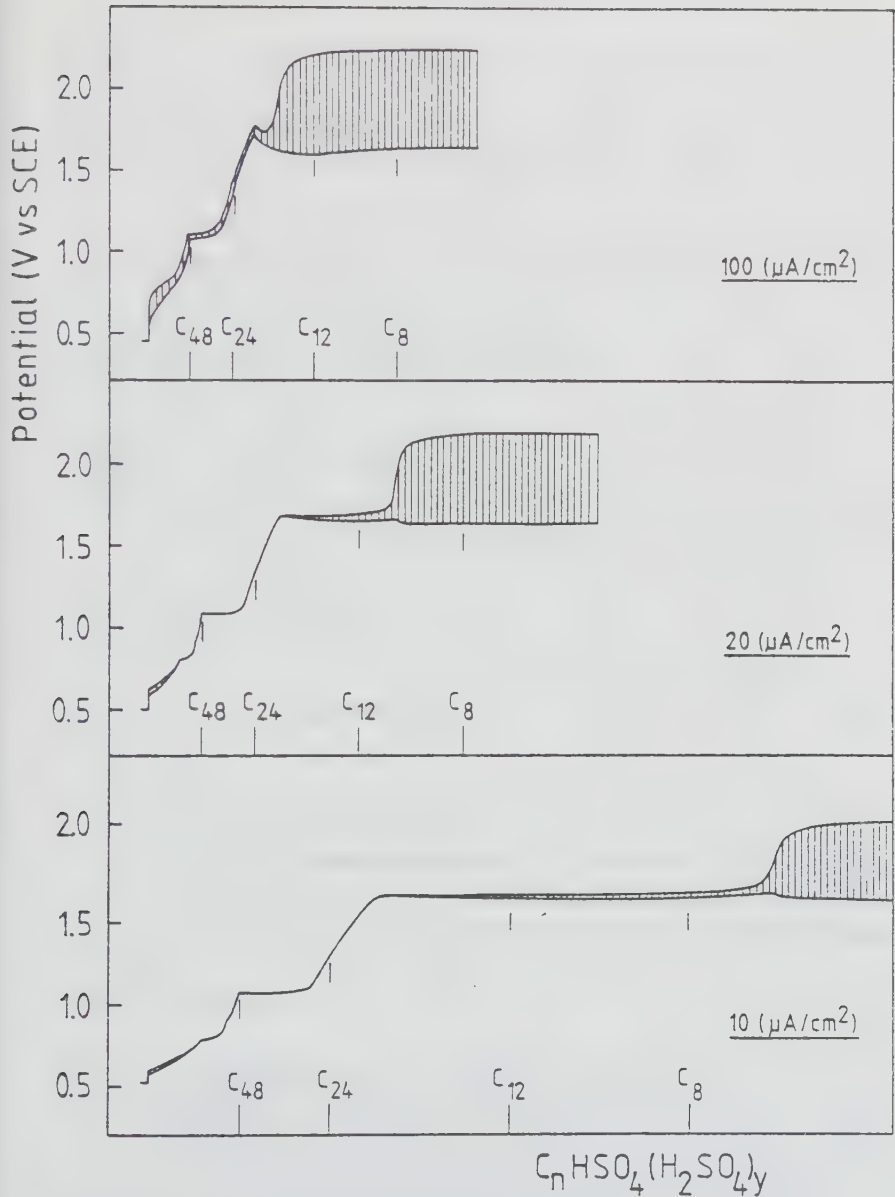


Abb.35 Gepulste galvanostatische Oxidation von HOPG in H_2SO_4 conc. mit verschiedenen Stromdichten
jeweils obere Kurve: E_i , untere Kurve: $E_{i=0}$;
Puls: jeweils 76 s Strom an, 64 s Strom aus; RT

Oxidation in verdünnter H_2SO_4

Fujii hat mittels CV-Messungen, galvanostatischer Oxidation und Ladungstitration, sowie Röntgendiffraktometrie gezeigt, daß pyrolytischer Graphit in verdünnter H_2SO_4 intercaliert, wenn die Konzentration $\geq 1M$ ist (120); im Konzentrationsbereich 0.1M bis 0.001M konnte er dagegen keine Intercalation mehr nachweisen, sondern nur noch Elektrolytzersetzung. Das Diffraktogramm von in 1M H_2SO_4 (9.2%) oxidierten Proben im Bereich $2\theta = 25.5^\circ - 25.7^\circ$ deutete Fujii als GIV der Stufen 10-20, was von Fuzellier et al. (144) im wesentlichen bestätigt wurde.

Die letztgenannten Autoren haben das Graphit/ H_2SO_4 - H_2O - System röntgenographisch genauer untersucht und folgendes bei anodisch oxidierten GIV in Abhängigkeit von H_2O -Gehalt gefunden:

- 1M H_2SO_4 (~91% H_2O): Graphit + Stufe $n \approx 20$
- 6M H_2SO_4 (~56% H_2O): homogene 4.Stufe mit $d_1 = 755$ pm
- 10M H_2SO_4 (~36% H_2O): 2.Stufe mit $d_1 = 776$ pm
- Reine H_2SO_4 (0% H_2O): 1 Stufe mit $d_1 = 798$ pm
- Öleum (? % SO_3): 1 Stufe mit $d_1 = 796$ pm

Je größer der H_2O -Gehalt, desto geringer ausgeprägt ist also die Stufenbildung. Daß es sich bei diesen Verbindungen jedoch nicht einfach um normale GIV handeln kann, zeigt schon die mit abnehmender H_2SO_4 -Konzentration ebenfalls abnehmende Intercalatschichtdicke d_1 , sowie die dazu parallel verlaufende Intensitätsabnahme der 001-Reflexe, die obige Autoren ebenfalls feststellten.

Ein solches Verhalten steht vielmehr in auffälliger Übereinstimmung zu jenem der überoxidierten GIV (Kap.3 u.4), bei denen es durch Ausbildung kovalenter Bindungen auch zum oxidativen Angriff der planaren Graphitschichten kommt.

In dieselbe Richtung zeigt auch das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit, die mit zunehmender H_2O -Konzentration im H_2SO_4 -Elektrolyten sehr schnell abnimmt. (89).

Völlig konträr zu diesen experimentiellen Ergebnissen ist die Behauptung von Beck et al., daß in verdünnter H_2SO_4 (2-12M) unsolvatisierte Graphitsalze C_{24}X ($\text{X}=\text{HSO}_4^-$, ClO_4^- , BF_4^-) reversibel darstellbar sind und somit Sekundärzellen des Typs

- Unedles Metall (z.B. Zn)/ H_2SO_4 - H_2O /GIV +

mit günstiger Energiedichte und hervorragender Zyklisierbarkeit möglich sind (145a,b,c).

Allerdings ist dazu folgendes anzumerken:

- Die Autoren verwenden nicht reinen Graphit als Elektrode, sondern eine sog. CPP-Verbundelektrode aus 80 Gew.% Naturgraphitflocken und 20 Gew.% Polypropylen-Binder. Die angeblich große Stabilität ihrer "Intercalations-Verbindungen" gegen Korrosion (Hydrolyse) führen sie auf die nichtporöse Struktur ihrer CPP-Elektrode, sowie auf deren hydrophobe Eigenschaften zurück. Diese Aussage relativieren sie allerdings selbst, indem sie in derselben Arbeit (145c) zugeben, daß auch eine Festbett-Elektrode aus Naturgraphit-Flocken und Elektrolytdurchfluß in 4M HClO_4 reversibel zyklisierbar ist.
- Die Behauptung, daß in stark verdünnter H_2SO_4 Graphitsalze des Typs C_{24}X entstehen, stützen die Autoren lediglich auf potentiostatisch und galvanostatisch ermittelte Ladungsumsätze bei Zyklisierungsversuchen. Dies ist jedoch keineswegs beweiskräftig, da auch "elektrochemisches GO" mit nahezu 100% Ladungsausbeute in H_2SO_4 zurückreduziert werden kann (52).

Beck et al. behaupten (145c), daß die verschiedenen Intercalationsstufen bis zu C_{24}X in einem Potentialbereich von ca. 200 mV durchlaufen werden.

Dies überrascht, denn dem langsamen CV in Abb.30 sowie der galvanostatischen Potentialkurve in Abb.21 ist zu entnehmen, daß für HOPG der Salzbereich von Stufe ∞ bis 1 mindestens 500 mV umfaßt; ein Bereich von 200 mV von Beginn der Reaktion an repräsentiert lediglich eine GIV der 3.Stufe!

Es wäre nun denkbar, daß die einzelnen Salzpeaks mit zunehmendem H_2O -Gehalt immer mehr zusammenrücken, doch bereits das CV in Abb.33 mit 80%iger H_2SO_4 (ca.14M) als Elektrolyt, spricht gegen ein solches Verhalten.

Hochauflösende Cyclovoltammetrie ($v=0.05 \text{ mVs}^{-1}$) von dünnen (50-100 μm) HOPG-Elektroden in 99%iger, 96%iger, 90%iger, 80%iger und 70%iger H_2SO_4 hat folgendes ergeben:

Das zur Intercalation notwendige "Schwellenpotential" nimmt mit zunehmender H_2SO_4 -Verdünnung entsprechend zu und steht somit in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Fujii (120) und Beck et al. (145c, 146), dasselbe gilt jedoch nicht für den GO-Peak.

Da der Abstand der einzelnen Salzpeaks (Stufen) eindeutig erhalten bleibt, d.h. eine salzartige GIV der Stufen $\propto$ bis 1 quasi stets durch ein "finger-print"-Gebiet im CV repräsentiert wird, bedeutet dies, daß der salzartige "finger-print"-Bereich und der GO-Peak mit zunehmendem H_2O -Gehalt immer näher zusammenrücken (Abb.36).

Schon bei 70%iger H_2SO_4 ist der 1.Stufe-Peak nur mehr eine Schulter des GO-Peaks.

Das hochaufgelöste CV gibt somit eindrucksvoll wieder, warum Fuzellier et al. (144) mit 10M H_2SO_4 röntgenographisch nur mehr eine 2.Stufe nachweisen konnten, bei der außerdem auch der Schichtabstand d_1 mit 776 pm nicht mehr für eine "saubere" salzartige GIV ($d_1=798 \text{ pm}$) spricht.

Unter der vernünftigen Annahme, daß dieser Trend auch bei höherem H_2O -Gehalt anhält, bedeutet dies, daß mit weiterer H_2SO_4 -Verdünnung der GO-Peak sukzessive mit der 2., 3., 4., etc. Stufe zusammenfällt und entsprechend nur mehr GIV mit höheren Stufen entstehen.

Dieses Ergebnis auf die Resultate von Beck et al. übertragen, bedeutet, daß die Autoren im Potentialbereich von ca.200 mV lediglich eine GIV der Stufen ≥ 3 , sowie z.T. schon GO synthetisiert haben.

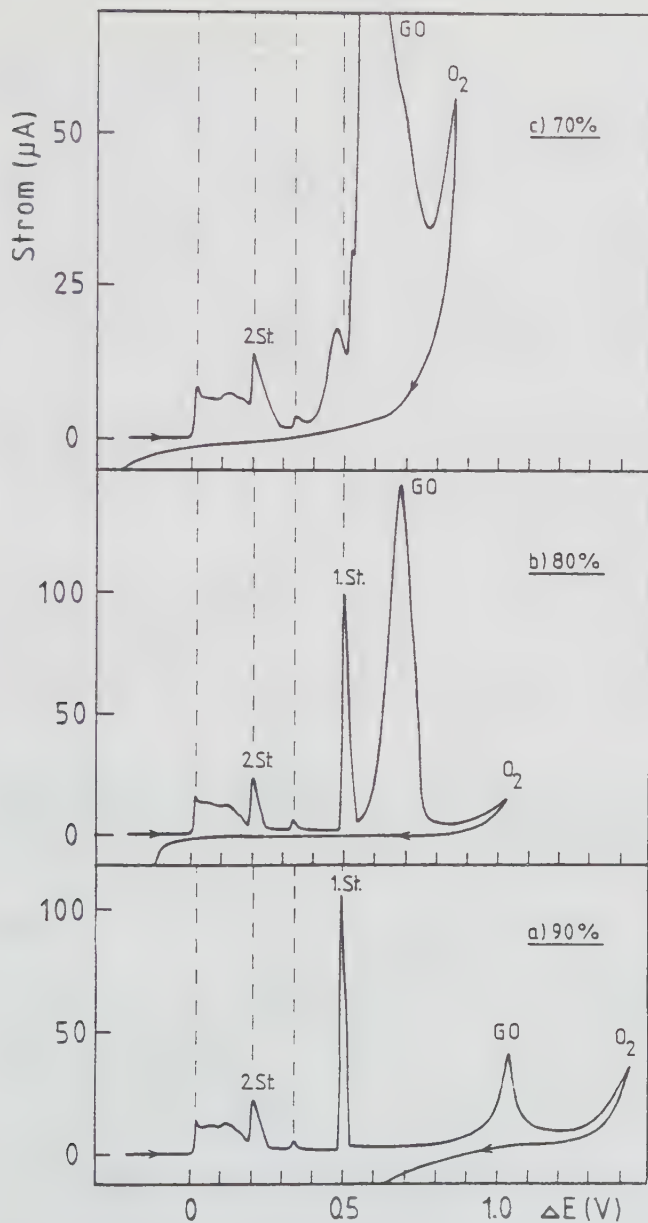


Abb. 36 Langsame CV von HOPG in H_2SO_4 verschiedener Konzentration
 Elektrolyt: a) H_2SO_4 (90%), b) H_2SO_4 (80%), c) H_2SO_4 (70%)
 HOPG: a) 332 μg , b) 307 μg , c) 200 μg ;
 $v = 0.05 \text{ mVs}^{-1}$; RT

Für diese These spricht einmal das CV-Profil von Beck et al. (145) mit einem schlecht aufgelöstem breiten Peak zu Beginn der Interkalation und einer nachfolgenden steilen Flanke. (= Beginn des GO-Peaks?) und zum anderen die Tatsache, daß sich ein konstanter Ladungsumsatz erst nach mehrmaligem Zyklisieren - je nach H_2O -Gehalt nach ca. 3 (6-15M) bis 10 (4M) Zyklen - einstellt; für die GIV ist dann die für dieses Potential max. mögliche GO-Bildung erreicht und die Autoren erhalten einen Ladungsumsatz, der erheblich über den einer GIV der höheren Stufen liegt.

Daß sich elektronisch leitendes "elektrochemisches GO" zyklisieren läßt, und zwar umso besser, je geringer der Oxidationsgrad ist, haben Testversuche mit Celion GY - Fasern ergeben.

Doch nicht nur mit Hilfe der hochauflösenden Cyclovoltammetrie, sondern auch schon mit langsamer galvanostatischer Oxidation läßt sich aus dem Potentialverlauf erkennen, daß mit HOPG in verdünnter H_2SO_4 nur mehr GIV der höheren Stufen entstehen (Abb. 37).

Den Potentialkurven in Abb. 37 ist außerdem zu entnehmen, daß mit zunehmendem H_2O -Gehalt immer mehr Stromverluste auftreten, sodaß z.B. der typische Potentialknick für C_{48}^+ erst bei einem größeren, als den berechneten, Ladungsumsatz erscheint.

Das interessanteste Phänomen zeigte sich jedoch bei der galvanostatischen Oxidation in 70%iger H_2SO_4 .

Bis zu einem Potentialpunkt, der in H_2SO_4 conc. die Stöchiometrie C_{54}^+ repräsentiert, entspricht das Potentialprofil - wenn auch, wegen der parasitären Nebenreaktionen, zeitlich versetzt - völlig dem Verlauf in den anderen H_2SO_4 -Elektrolyten. Etwa in der Mitte der Potentialflanke zwischen C_{54}^+ und C_{48}^+ (Abschnitt c-d) hört der weitere Anstieg dann auf und das Potential beginnt abzusinken, durchläuft dann ein Minimum und steigt anschließend langsam auf ein etwas höheres Potential als vorher, um dann den ganzen Vorgang zu wiederholen. Nach nochmals einem solchen Zyklus hat sich dieses Potentialoszillieren auf eine konstante Amplitude und Phase eingependelt.

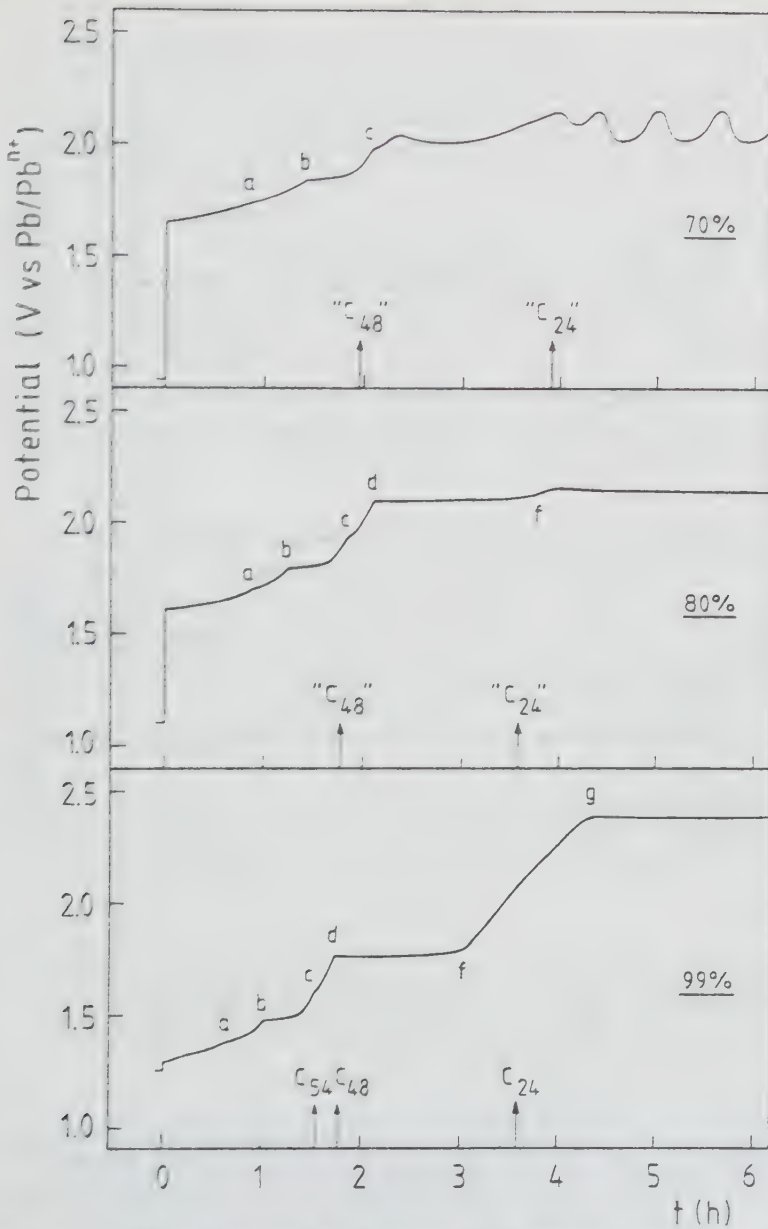


Abb. 37 Galvanostatische Oxidation von HOPG in H₂SO₄ verschiedener Konzentration
 "Stromdichte" "i" $\approx$ 25 μ A/mg ; RT

Danach beginnt eine längere Phase mit annähernd konstanter Oszillation, wobei aber sowohl das Potentialmaximum wie das -minimum konstant, wenn auch langsam, ansteigen. Nach weiterer Oxidation nimmt dann zunehmend die Amplitude ab, während die Phase gleichbleibt; erst nach sehr langer Oxidationszeit hört die Oszillation dann auf und das Potential wird konstant, wobei es aber immer noch leicht ansteigend bleibt. Der Potentialverlauf von HOPG während galvanostatischer Oxidation in 70%iger H_2SO_4 entspricht also einem anharmonischen Oszillator.

Daß diese oszillierende elektrochemische Oxidation nicht ein "Zufallstreffer" war, haben mehrere Versuche in einem Stromdichtebereich von ca. 10-40 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ergeben.

Auch bei gepulster galvanostatischer Oxidation ergab sich dieser oszillierende Potentialverlauf, wobei sich herausstellte, daß die Potentialoszillation nicht mit nennenswerter Gasentwicklung verbunden ist, da ΔE während der ganzen Oszillationsdauer extrem klein bleibt und im Wert dem bei der Oxidation in H_2SO_4 conc. (Abb.34) entspricht.

Erst nach Beendigung der Oszillation wird ΔE zunehmend größer, wobei $E_{i=0}$ stark abnimmt.

Desweiteren stellte sich heraus, daß im ansteigenden Potentialbereich ΔE etwas "größer" ist, als im abfallenden Zweig, der in etwa der Mitte sogar einen Gleichgewichtszustand ($\Delta E = 0$) entspricht.

Ebenfalls durchgeführte in situ Dilatometrie-Messungen während galvanostatischer Oxidation in 70%iger H_2SO_4 (Abb.38) ergab ebenfalls eine oszillierende Potentialkurve, wobei bezüglich der Dilatometerkurve folgendes festzustellen ist:

- Am Knickpunkt, der die Stöchiometrie C_{54}^+ in H_2SO_4 conc. repräsentiert, entspricht die relative Kristallaufweitung einer 2.Stufe mit genau 50% der maximalen Schichtaufweitung. Damit ist bewiesen, daß die in H_2SO_4 conc. ermittelte Zuordnung Potentialknick/Stufe (Abb.24) auch in verdünnter H_2SO_4 gilt, d.h., die Potentialknickpunkte in der Tat die tat-

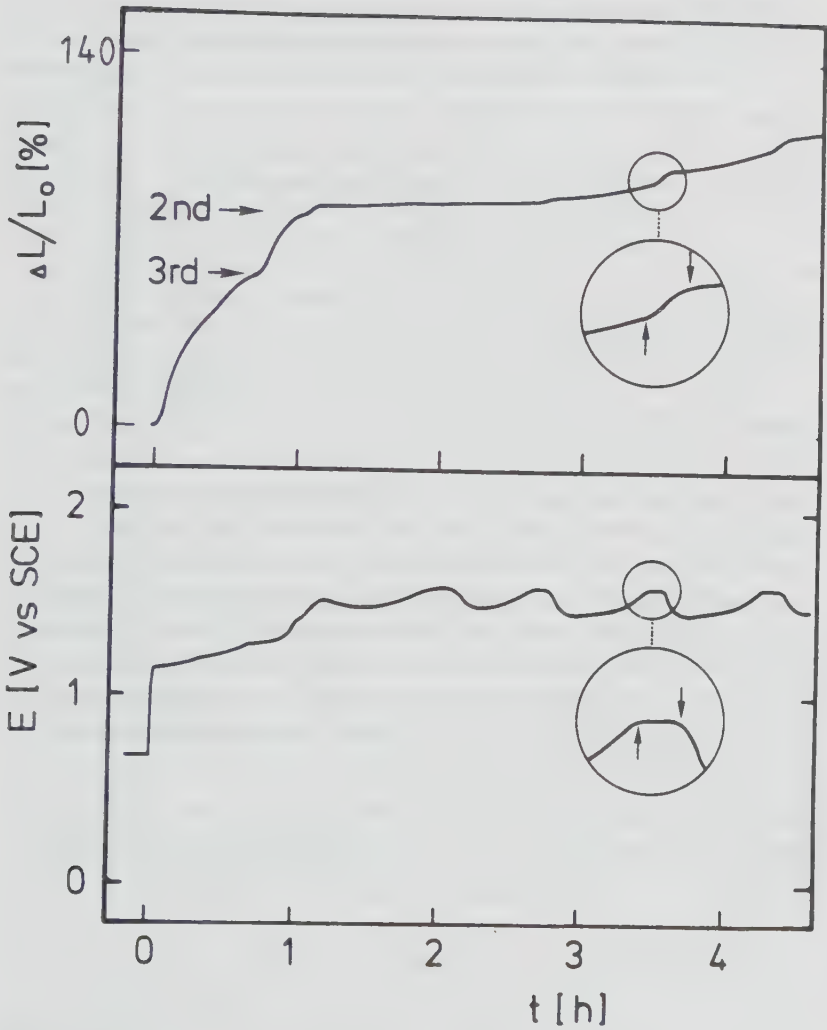


Abb.38 Relative Aufweitung eines HOPG-Kristalls in c-Richtung (oben) und elektrochemisches Potential (unten) während galvanostatischer Oxidation in H_2SO_4 (70%)
HOPG: 270 μg ; $I = 10 \mu A$; RT

sächlichen Stufenverhältnisse in der GIV, unabhängig von der jeweiligen H_2SO_4 -Konzentration, widerspiegeln. Dies steht übrigens in Übereinstimmung mit den langsamen CV, die ebenfalls unabhängig vom H_2O -Gehalt ein identisches "finger-print"-Gebiet der salzartigen GIV zeigen (Abb.36).

- Auch in diesem Elektrolyten wird noch eine weitere 2.Stufe mit etwas größerer Schichtaufweitung erhalten.
- Die makroskopische Kristall-expansion ist jedoch nicht wie man aufgrund des nur geringen absoluten Potentialanstiegs erwarten würde, bei der 2.Stufe beendet, sondern nimmt mit zunehmender Oxidationsdauer stetig zu.
- Mit Beginn der Oszillation verläuft die weitere Kristall-expansion aber nicht etwas linear, sondern pulsiert entsprechend der Oszillation.
- Dabei ist der Verlauf der Dilatometerkurve während der Potentialoszillation so, daß vom Potentialtal an bis kurz vor Erreichen des-maximums die Schichtaufweitung konstant zunimmt, um im Bereich des Maximums (waagrechtes Plateau) schneller anzusteigen, dann im abfallenden Potentialzweig, der in etwa der Mitte einen Gleichgewichtszustand repräsentiert ($\Delta E = 0$), stark abzuflachen. Danach ist wieder das Potentialtal erreicht und der ganze Vorgang der weiteren Schichtaufweitung beginnt analog vorher.
- Auch in 70%iger H_2SO_4 wird so überraschenderweise allmählich die theoretische Schichtaufweitung für eine 1.Stufe erreicht.

Das Verhalten von HOPG während extrem langsamer Cyclovoltammetrie und galvanostatischer Oxidation in verdünnten H_2SO_4 -Elektrolyten (96-70%) lassen es als äußerst unwahrscheinlich erscheinen, daß Beck et al. in derart wäßrigen Mineralsäuren (2M-12M) bei anodischer Oxidation unsolvatisierte Graphitsalze (!) erhalten haben. Ihre bisher veröffentlichten Ergebnisse, die vor allem auf Ladungstitration beruhen, sind hierfür jedenfalls kein Beweis, zumal ja auch mit dem "elektrochemischen G0" solche Zyklisierungen möglich sind.

Hinzu kommt, daß die Autoren in den wäßrigen Lösungen mit Natriumsalzen der entsprechenden Säure wesentlich geringere Ladungsausbeuten finden und mit wäßrigen KF-Lösungen überhaupt keine Intercalation stattfindet.

In wäßriger Flußsäure findet dagegen wieder laut Beck et al. (148) eine Intercalation mit entsprechendem Ladungsumsatz statt, wobei die Autoren die Graphitverbindung wiederum als "Salz $\text{C}_n^+\text{HF}_2^-(\text{H}_2\text{F}_2)_2$ " formulieren und dies bezeichnenderweise unter der Überschrift "Reversible elektrochemische Bildung von Graphitfluorid (!) aus wäßriger Fluorwasserstoffsäure" veröffentlicht (148). Die ebenfalls berichtete Zunahme des Ladungsumsatzes über C_{24}F hinaus bei Überoxidation in 70-90%iger HF, deutet jedenfalls wieder auf eine G0-analoge, reduzierbare GF-Verbindung hin.

5. Kohlenstoff-Fasern

5.1 Einleitung

Kohlenstoff- oder Carbon-Fasern, kurz C-Fasern genannt, sind bereits um 1880 erstmals von Edison - bei der Suche nach geeigneten Glühlampenfäden - durch Pyrolyse von Cellulose-Materialien (Gras, Bambus, Baumwolle) hergestellt und patentiert worden (149).

Obwohl die C-Fasern damit bereits mehr als 100 Jahre alt sind, erlangten sie erst in den 60er Jahren durch die Nachfrage der Luft- und Raumfahrtindustrie nach leichten, aber mechanisch stark belastbaren Werkstoffen wirtschaftliche Bedeutung*. Seitdem hat der Weltverbrauch an C-Fasern von ca. 10 jato im Jahre 1968 auf ca. 600 jato im Jahre 1981 zugenommen, wobei für 1986 ein Bedarf von ca. 3000 jato prognostiziert wird (150).

Dabei ist bezeichnend, daß offensichtlich entsprechend ihrem technologischen Stand, die USA ca. 50% der Weltproduktion an C-Fasern verbrauchen, Japan ca. 25% und Westeuropa nur ca. 15%, wobei Japan aber der mit Abstand größte Produzent (ca. 75% Anteil) ist.

Ihre Bedeutung als zukunftssträchtige, technologische Werkstoffe verdanken die C-Fasern vor allem folgenden herausragenden Eigenschaften: hohe Steifigkeit (großer E-Modul) und Zugfestigkeit bei geringer Dichte, hohe Temperatur- und Korrosionsbeständigkeit, hervorragende elektrische und thermische Leitfähigkeit, viele Einsatzmöglichkeiten als Verbundwerkstoff, z.B. mit anderen Kohlenstoffen, Kunststoffen, Keramikmaterialien, Metallen, Legierungen, etc..

Da diese Eigenschaften bei den heutigen C-Fasern in den meisten Fällen noch bei weitem nicht optimiert sind, erfreut sich dieser synthetische Kohlenstoff einer regen und zunehmenden Forschungstätigkeit.

*Der wirtschaftliche "Durchbruch" wurde übrigens erreicht, nachdem die C-Fasern in Golfschlägern verarbeitet wurden und sich diese neuen Produkte bei den Golfnationen USA und Japan auf den Markt voll durchsetzen konnten.

In dieser Arbeit wurde eine kommerzielle Hochmodul (HM)-Kohlenstofffaser, Celion GY 70, der Fa. Celanese, USA, zunächst nur als "graphitisches" Testmaterial zur einfachen in situ Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeitsteigerung während elektrochemischer Intercalation verwendet.

Dabei stellte sich aber heraus, daß mit Hilfe der üblichen elektrochemischen Standardmethoden (galvanostatische Oxidation/Reduktion, Voltammetrie, Cyclovoltammetrie) kombiniert mit Leitfähigkeits-Messungen, mechanischen Messungen und Röntgendiffraktometrie neue Aussagen über die jeweilige Faserstruktur gewonnen werden können und daß sich die verschiedenen Hochmodul-Fasern elektrochemisch charakterisieren und gezielt in einigen der obigen Fasereigenschaften (z.B. elektrische Leitfähigkeit, Korrosionsbeständigkeit, Oberflächenbeschaffenheit) verändern lassen.

5.2 Faserherstellung und -struktur

Die heutigen kommerziellen C-Fasern werden überwiegend aus Polyacrylnitril (PAN) und raffiniertem Petrolpech (pitch) und kaum noch - wie zu Beginn der C-Faserentwicklung - aus Cellulosen in einem mehrstufigen Verfahrensprozeß hergestellt (151-154).

Aufgrund ihrer Struktur teilt man sie in 3 Gruppen ein (155):

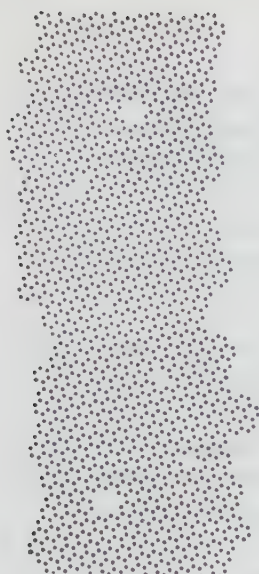
- Isotrope Kohlenstofffaser
keine erkennbare Vorzugsrichtung
- Hochfeste (HF-) Kohlenstofffaser
Schichtebenen überwiegend parallel zur Faserachse
- Hochmodul (HM-) Kohlenstofffaser
(oft auch als Graphitfaser bezeichnet)
Schichtebenen weitgehend parallel zur Faserachse

Die in dieser Arbeit verwendeten kommerziellen C-Fasern gehören zum letztgenannten Typ und wurden entweder aus Cellulose oder PAN hergestellt.

Die bisherige Strukturvorstellung der hochorientierten Kohlenstofffasern auf Cellulose- und PAN-Basis geht vor allem auf die Modelle von Rüland et al. (156), sowie Crawford u. Johnson (157) zurück und läßt sich folgendermaßen beschreiben:

Das Basis-Strukturelement ist eine imperfekte Graphitschicht (Abb.39a) in Form eines Bandes von ca. 6000 pm Breite und einer Länge von mehreren 100 000 pm (156b).

Jeweils eine bestimmte Anzahl (ca. 10-30) dieser Bänder aus (überwiegend) sp^2 -Kohlenstoffatomen laufen parallel und ergeben ein Schichtbündel (Mikrofibrille), wobei die Stapelfolge der C-Schichten i.a. turbostratisch (nichtgraphitisch) ist und auch der Schichtabstand mit ca. 340 pm etwas größer als im Graphit ist. Die Schichtbündel sind parallel zur Faserachse ausgerichtet, wobei sie aber - je nach Ausgangsmaterial und Vorbehandlung - stets mehr oder weniger gewellt sind (Abb.39b).



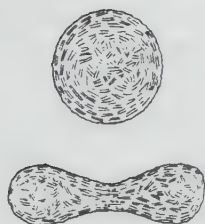
50 Å

a)

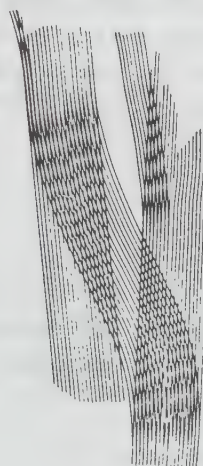


200 Å

b)



c)



d)

Abb.39 Modellvorstellungen über den Aufbau einer C-Faser
a) Basis-Strukturelement nach Ruland et al.(156b)
b) Schematische Darstellung der Struktur nach Ruland et al.(156a,b,c)
c) Textur über den Querschnitt bei C-Fasern (PAN-Basis)
d) Modell nach Crawford u. Johnson (157) mit 2-dim. Darstellung der Verknüpfung der Mikrofibrillen

Um die Faserachse sind die Schichtbündel dagegen konzentrisch angeordnet (158-160), wobei in den kommerziellen HM-Fasern auf PAN-Basis offensichtlich Unterschiede zwischen Faserkern und -rand bestehen (Abb.39c).

Aufgrund der imperfekten Packung und der Welligkeit der C-Schichten existieren zwischen den Grenzen der Mikrofibrillen längere Hohlräume bzw. Poren.

Der Unterschied zwischen den beiden Modellen besteht darin, daß nach Ruland et al. die Schichtbündel (Mikrofibrillen) nur ineinander verdrillt, aber nicht über chemische Bindungen zusammenhängen, also nur sp^2 C-Atome vorliegen, wogegen nach dem Crawford-Modell auch interkristalline Verknüpfungen der Schichtbündel über C-C Bindungen (sp^3 C-Atome) vorhanden sind (Abb.39d).

Zwischen der Ausrichtung der Kohlenstoffschichten zur Faserachse und dem E-Modul besteht nach Ruland et al. (161,162) und Diefendorf et al. (163) ein direkter, nichtlinearer Zusammenhang, wobei gilt, daß die Orientierung der C-Schichten parallel zur Faserachse umso besser ist, je größer der E-Modul ist.*

* Der theoretische E-Modul des Kohlenstoffs in Richtung der Graphitschichten liegt bei über $10 \times 10^{11} \text{ Nm}^{-2}$ und wäre in der Faser erreicht, wenn die Welligkeit der C-Schichten durch Streckbehandlung völlig beseitigt werden könnte.

5.3 Ergebnisse und Diskussion

Jede Intercalationsreaktion besitzt ein, für sie typisches, chemisches oder elektrochemisches Potential (Schwellenpotential), unterhalb dessen keine Intercalation mehr stattfindet (16, 164-166). Dieses Schwellenpotential hängt von kinetischen und thermodynamischen Größen ab und kann deshalb bei Standardisierung der Intercalationsbedingungen zur Charakterisierung der Kristallgüte (Kristallinität) einer Wirtssubstanz verwendet werden (167-170).

Dies führte zu der Idee, verschiedene kommerzielle HM-Kohlenstofffasern mit unterschiedlicher Parallelorientierung der C-Schichten zur Faserachse (E-Modul 3.5×10^{11} bis $6.9 \times 10^{11} \text{ Nm}^{-2}$) mit elektrochemischen Methoden zu charakterisieren und eine Korrelation zu strukturellen Daten zu entwickeln (171).

Elektrochemische Reaktivität von HM-Kohlenstofffasern in 96%iger Schwefelsäure

Für die elektrochemische Intercalations-/Deintercalations-Reaktion zur Charakterisierung der C-Fasern mit galvanostatischen und potentiostatischen Methoden eignet sich H_2SO_4 conc. als Elektrolyt aus folgenden Gründen am besten:

- Keine Elektrolyt-Zersetzung im Potentialbereich 0 bis 2.3 V vs SCE.
- Sowohl der galvanostatische Potentialverlauf, als auch die Cyclovoltogramme von HOPG sind im vorigen Kapitel praktisch vollkommen aufgeklärt worden. Damit stehen die entsprechenden Vergleichskurven und -daten für ein Kohlenstoffmaterial mit nahezu perfekter Parallellage der Graphitschichten zur Verfügung.

Im Gegensatz zum Potentialverlauf bei der galvanostatischen Oxidation von HOPG (Kap.4/Abb.21) ist die Potentialkurve der HM-Fasern bei anodischer Oxidation mit Konstantstrom nur gering stufenförmig ausgeprägt, wobei allerdings ebenfalls bei der Stöchiometrie C_{48}^{+} wiederum der markanteste Potentialknick vorliegt (Abb.40).

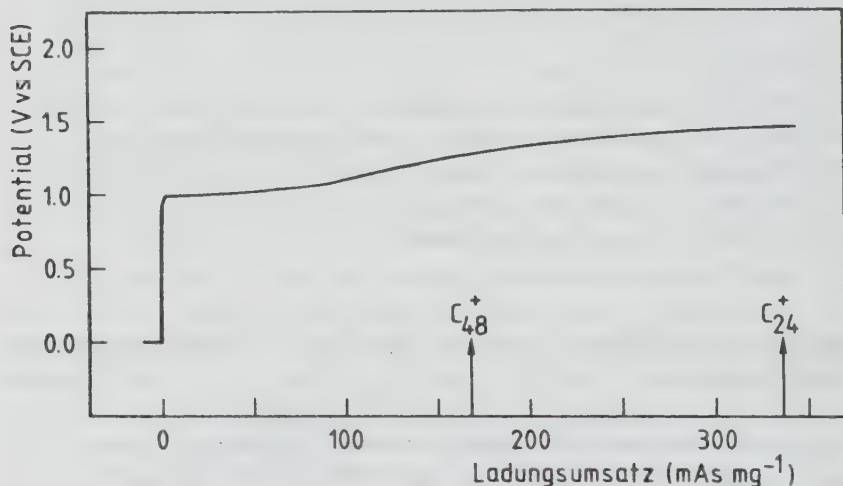


Abb.40 Potentialverlauf bei galvanostatischer Oxidation von Celion GY 70 (E-Modul $5.2 \times 10^{11} \text{ Nm}^{-2}$)
Elektrolyt: H_2SO_4 conc. (ca. 96%) ; RT ; "i" = 100 $\mu\text{A/mg}$

Der Potentialverlauf zeigt für alle HM-Fasern die gleiche Charakteristik, wobei aber mit abnehmender Orientierung (abnehmender E-Modul) die Kontur zunehmend "verschmierter" wird.

Des weiteren verschiebt sich der gesamte Kurvenverlauf mit abnehmendem E-Modul zu höheren Potentialen, und zwar der Potentialbereich zu Beginn der Reaktion stärker als gegen Ende; bei der schlecht orientierten Grafil-Faser (E-Modul = $2.4 \times 10^{11} \text{ Nm}^{-2}$) wird schon kurz nach Einschalten des Stroms somit das Potential für die O_2 -Entwicklung (ca. 2.3 V) erreicht, so daß keine Intercalation mehr eintritt. _

Typisch für den galvanostatischen Potentialverlauf ist, daß sofort mit Einschalten des Stroms das Potential mehr oder weniger weit senkrecht nach oben schnell - und zwar umso höher, je kleiner der E-Modul der Faser ist - und erst dann langsam ansteigt. Dieser Potentialpunkt zu Beginn der Reaktion, bei der die anodische Oxidation (Intercalation) einsetzt, stellt somit das galvanostatische Schwellenpotential dar und läßt sich zur Fasercharakterisierung verwenden (Tab.17).

Weitergehendere Informationen (Kinetik, Gleichgewichtszustand, Reversibilität, Nebenreaktionen) erhält man jedoch wiederum aus potentiostatischen Messungen.

Abb.41 zeigt das CV für Thornel 100, der Faser mit dem höchsten E-Modul ($6.9 \times 10^{11} \text{ Nm}^{-2}$) dieser Reihe.

Wie erwartet, beginnt der anodische Stromfluß erst, wenn das für dieses Intercalations-System typische Schwellenpotential erreicht ist. Der sich dann entwickelnde Peak (Schwellen-Peak) repräsentiert die Bildung einer 2.Stufe, die für gewogene Thornel 100 - und Celion GY 70 - Faserbüscheln aus der Peakfläche, sowie Debye-Scherrer - Aufnahmen ermittelt wurde.

Dies widerspricht eindeutig den Ergebnissen von Fujii (172), der diesen Peak einer 4.Stufe - vielleicht wegen der Ergebnisse mit Pyrographit? (120) - zuordnet.

Der nach dem Schwellen-Peak folgende breite Peak im CV der Abb.41 konnte wiederum durch Flächenintegration in Kombination mit Röntgenbeugung als einphasige 1.Stufe der Zusammensetzung $\text{Ca} \cdot \text{C}_{24}^+ \text{HSO}_4^- (\text{H}_2\text{SO}_4)_y$ für Thornel 100 und Celion GY 70 identifiziert werden.

Dieser 1.Stufe-Peak ist nur bei der Thornel 100 -Faser (beste Parallelorientierung der C-Schichten) so gut ausgebildet; mit abnehmenden E-Modul der Faser wird der Peak zusehends verschmierter (vgl.CV von Celion GY 70 in Abb.42) bzw. fällt mit dem Schwellen-Peak (vgl.CV von Sigrafil HM in Abb.42) zusammen.

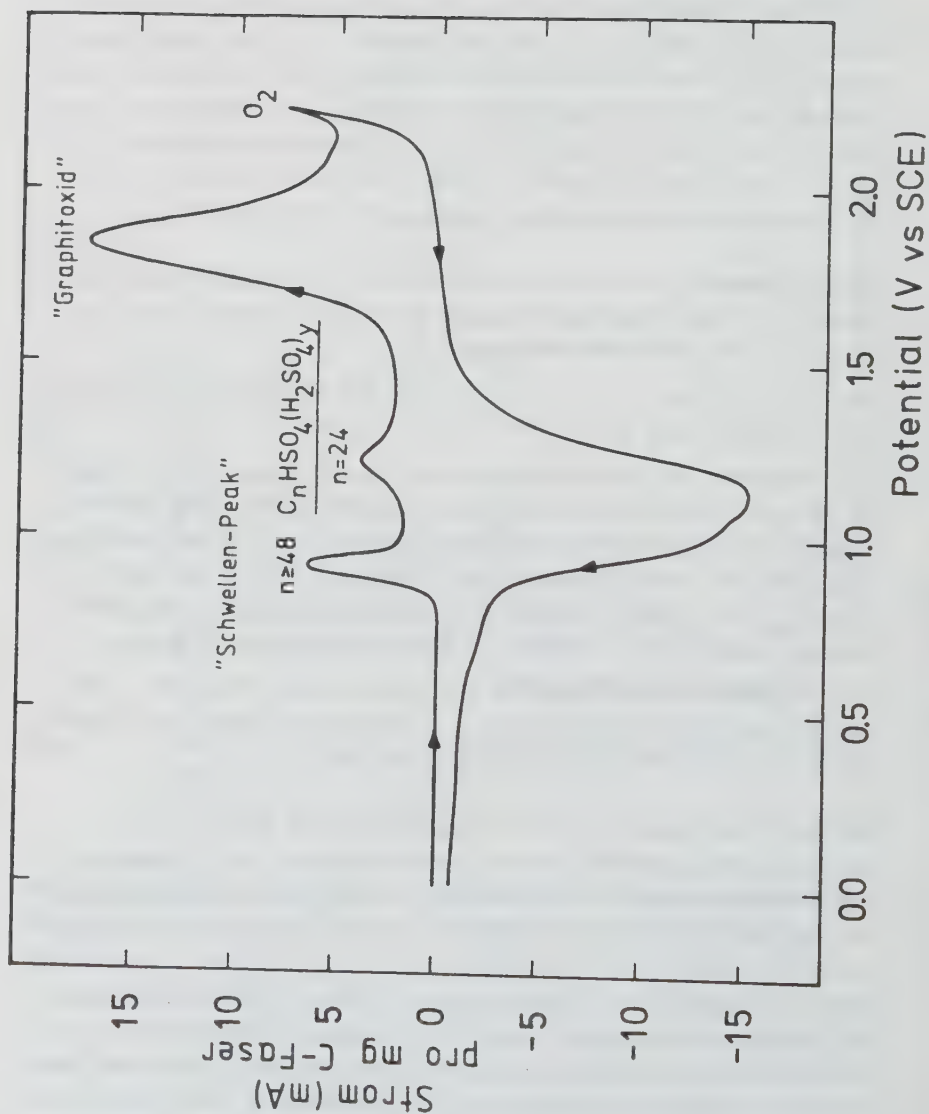


Abb.41 CV von einem Thorne 100 Faserbündel ($E\text{-Modul} = 6.9 \times 10^{11} \text{ Nm}^{-2}$)

Elektrolyt: H_2SO_4 conc. ; $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$; RT

Der größte Peak in Abb.41 bei ca. 1.8 V vs SCE ist wiederum der Bildung eines elektrochemischen GO's zuzuordnen.

Auffallend ist, daß dessen Fläche im Vergleich zu den Salz-Peaks bei den Fasern wesentlich größer ist als beim hoch-orientierten HOPG-Material (Kap.4/Abb.27).

Der scharfe Peak bei ca. 2.3 V vs SCE schließlich entspricht der O_2 -Entwicklung durch irreversible Elektrolytzersetzung.

Bei der anschließenden reduktiven Deintercalation ist keine Aufspaltung in GO-Peak und Salz-Peaks mehr erkennbar, sondern beide Redox-Prozesse werden nur durch einen breiten Peak mit Schulter repräsentiert.

Wie das CV für die anderen Fasern mit schlechterer Orientierung aussieht, zeigt Abb.42.

Deutlich ist die starke Abhängigkeit des CV-Spektrums von der Faserqualität erkennbar. Besonders markant ist die Verschiebung des Schwellen-Peaks zu höheren Potentialen mit abnehmendem E-Modul, wogegen die Lage des GO-Peaks, sowie des O_2 -Peaks in etwa gleich bleibt.

Der Abb.42 ist auch zu entnehmen, daß die Grafil-Faser mit einem E-Modul von $2.4 \times 10^{11} \text{ Nm}^{-2}$ nicht mehr - zumindest im 1.Zyklus - intercaliert.

Auffallend ist des weiteren, daß der Schwellen-Peak nicht nur in Abhängigkeit vom E-Modul "shifted", sondern bei den "schlechteren" Fasern zunehmend größer wird. Dagegen zeigt der GO-Peak sogar die Tendenz mit abnehmender Faserqualität abzunehmen - dies ist allerdings geschwindigkeitsabhängig; bei den langsamen CV (0.04 mVs^{-1}) wird der GO-Peak mit abnehmendem E-Modul deutlich größer.

Zum Auslagerungs-Peak ist festzustellen, daß er umso ausgeprägter ist, je kleiner der E-Modul ist.

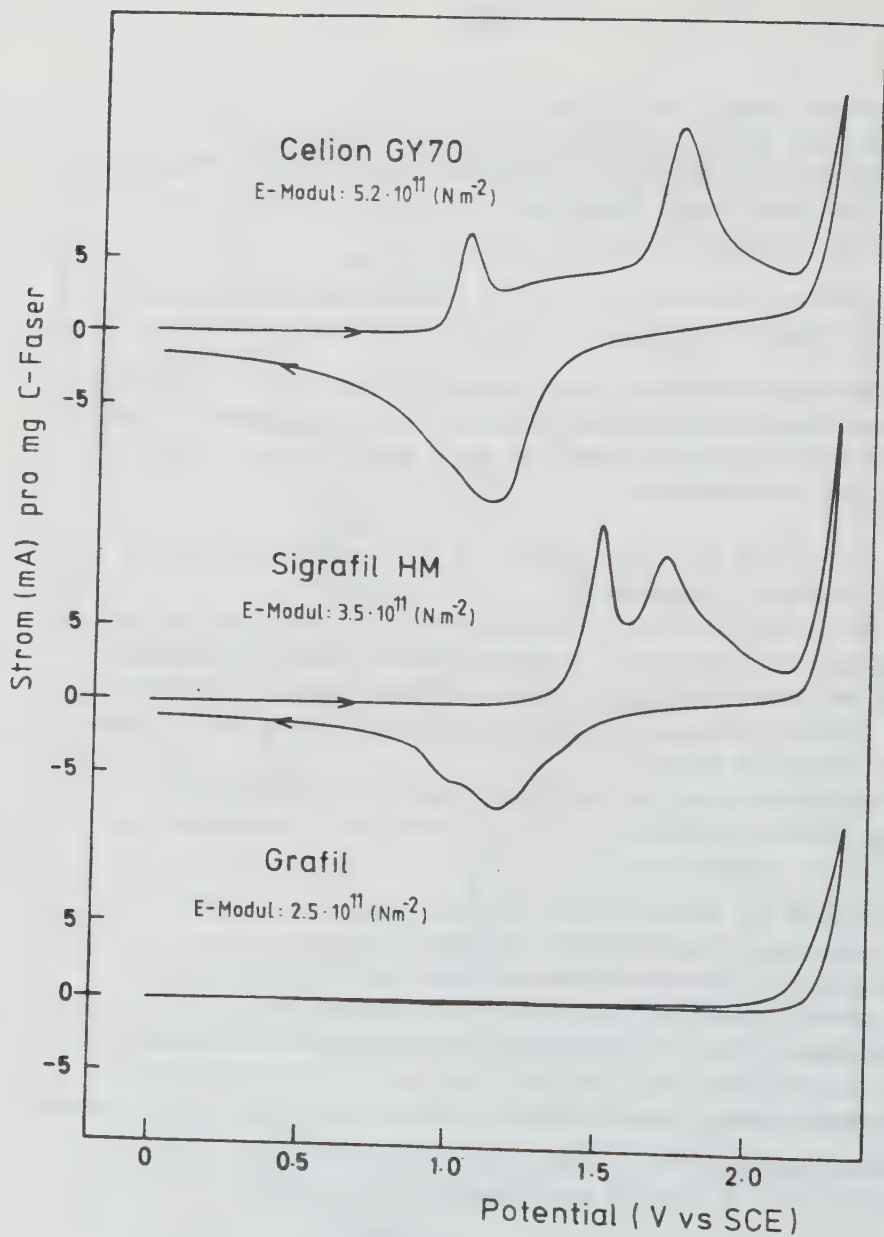


Abb.42 CV von C-Faserbündeln mit unterschiedlichem E-Modul
Elektrolyt: H_2SO_4 conc. ; $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$; RT

Ebenfalls durchgeführte CV-Messungen mit gleicher Geschwindigkeit (5 mVs^{-1}) an Einzelfasern des Typs Thornel 100 (Abb.43) und Celion GY 70 zeigten einen wesentlich schärferen Schwellen-Peak (Halbwertsbreite ca. 20 mV für Thornel 100), was beweist, daß der dazu relativ breite Schwellen-Peak in Abb.41 durch Begrenzung der Elektrolyt-Diffusion im Faserbüschel (Diffusions-Überspannung) herrührt.

Interessanterweise war bei der Celion GY 70 -Einzelfaser dieser Schwellen-Peak meistens deutlich in 2 Peaks aufgespalten ($\Delta E_{\text{Peak}} \approx 30 \text{ mV}$). Dies muß aber nicht unbedingt mit der Stufenbildung zu tun haben, sondern kann genauso gut von einer Heterogenität Faserrand/Faserkern (Abb.39c) herrühren; dieses Phänomen wird derzeit untersucht.

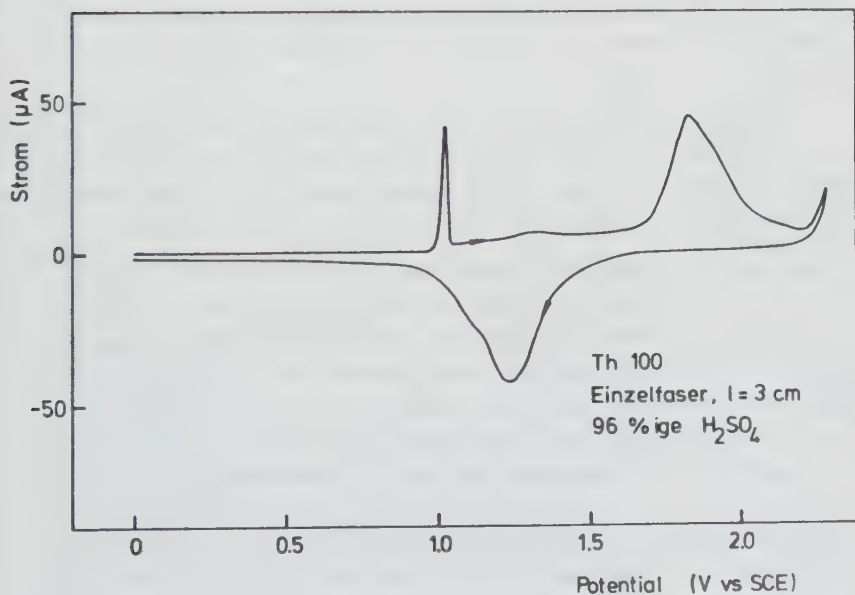


Abb.43 CV von einer Thornel 100 Einzelfaser (Länge 2cm)
Elektrolyt: H_2SO_4 conc. ; $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$; RT

Ein interessanter Aspekt ergibt sich bei der Zyklisierung im Salzbereich (Abb.44).

Zunächst bleibt festzuhalten, daß - im Gegensatz zu HOPG - die Salz-Peaks bei der Auslagerung wesentlich geringer ausgeprägt sind und auch beim mehrmaligen Zyklisieren nach wie vor genau dieselbe Kontur zeigen.

Dagegen unterscheidet sich der 2. Intercalations-Zyklus erheblich vom 1. Zyklus; so ist der Schwellen-Peak im 2. Zyklus praktisch verschwunden und dafür beginnt die Intercalation schon bei einem wesentlich geringeren positiven Potential - die Lage entspricht in etwa dem Gleichgewichts-Potential der 3.Stufe im HOPG.

Weiterhin ist erkennbar, daß der 1.Stufe-Peak der Faser im 2.Zyklus ausgeprägter wird und näher an das entsprechende Potential der 1.Stufe einer HOPG-GIV rückt. Bei weiteren Intercalations-Zyklen ändert sich dann die Peaklage nicht mehr wesentlich.

Das Verschwinden des Schwellen-Peaks im 2.Zyklus muß offensichtlich mit einer irreversiblen Oxidations-Reaktion bei der erstmaligen Intercalation zu tun haben, denn im HOPG besteht nur ein minimaler Unterschied zwischen dem 1. und 2.Zyklus.

Zwar hat auch der HOPG ein Schwellen-Potential von ca. 600 mV, doch repräsentiert dieses Potential die Energie, die notwendig ist, die Intercalation zu starten; folgerichtig ändert sich dieses Potential im 2.Zyklus - nach vorheriger nahezu vollständiger Deintercalation - kaum mehr.

Bei der Faser dagegen ist dieser drastische Effekt zwischen dem 1. und 2.Zyklus vorhanden und deren Schwellen-Potential bzw. -Peak repräsentiert demzufolge nicht nur die Energie für die Schichtaufweitung, sondern muß zusätzlich die Energie beinhalten, die für eine weitere irreversible Reaktion verbraucht wird.

Natürlich spielt bei der absoluten Lage des Schwellen-Peaks auch die Kinetik eine Rolle, doch ist bei einer Verringerung der Scan-Geschwindigkeit um den Faktor 125 (0.04 mVs^{-1} gegenüber 5 mVs^{-1}) der Peak nur um ca.75 mV zu niedrigerem Potential

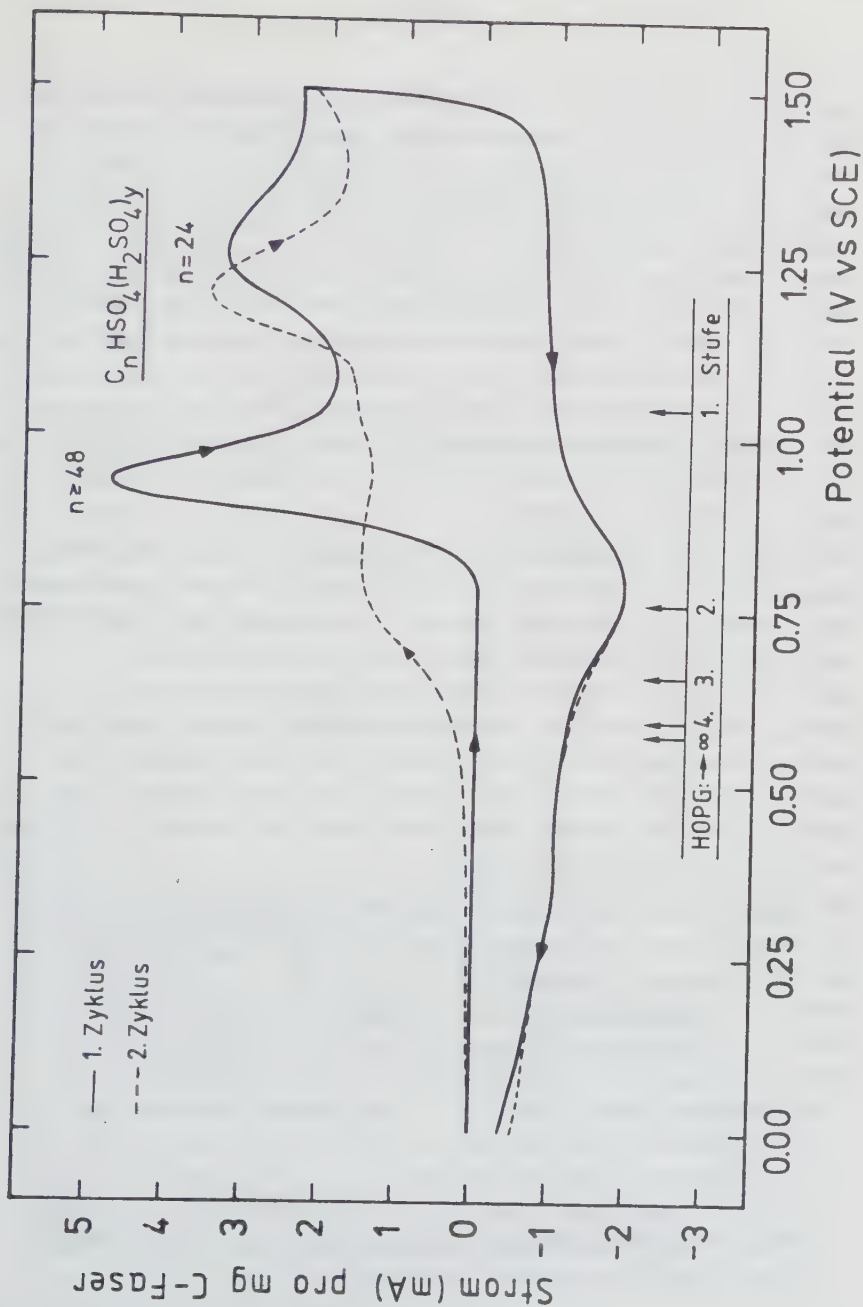


Abb.44 CV von einem Thorneel 100 Faserbündel (1. u. 2. Zyklus)
Elektrolyt: H_2SO_4 conc. ; $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$; RT

verschoben. Dies ist relativ gering im Vergleich zur Totalshift des Schwellen-Peaks gegenüber dem 2.Stufe-Peak beim HOPG (ca. 200 mV), sodaß die Potentialdifferenz zwischen dem Schwellen-Peak von HOPG und HM-Kohlenstoffasern überwiegend thermodynamische Gründe haben muß.

Hinzu kommt, daß die Diskrepanz zwischen 1. und 2.Intercalations-Zyklus bei den C-Fasern umso ausgeprägter ist, je schlechter die Orientierung der C-Schichten parallel zur Faserachse ist.*

Dieser deutliche Unterschied im Reaktionsverhalten der Faser bei elektrochemischer Intercalation in H_2SO_4 conc. im Vergleich zum HOPG muß also im wesentlichen mit der Struktur zusammenhängen!

Mit Hilfe der Fasermodelle von Ruland et al. (Abb.39b) und Crawford et al. (Abb.39d) läßt sich dies auch verstehen, wenn man annimmt, daß die Schichtbündel (Mikrofibrillen) tatsächlich über sp^3 C-Atome kovalent miteinander verknüpft sind.

Beim erstmaligen Intercalieren im 1.Zyklus werden diese Bindungen aufgebrochen und die dazunotwendige Energie wird derjenigen Energie, die für die eigentliche Intercalation notwendig ist, überlagert; im 2.Zyklus fällt dann dieser zusätzliche Energieterm weg und der anodische Stromfluß beginnt bei einem wesentlich kleineren Potential.

Die jeweilige Verschiebung des Schwellen-Peaks ($\hat{=}$ Bildung einer $\text{C}_{48}^+\text{HSO}_4^- (\text{H}_2\text{SO}_4)_y$ -GIV der 2.Stufe) zu höheren Potentialen bei extrem langsamer Intercalation ($v=0.04 \text{ mVs}^{-1}$)** von HM-Kohlenstoffasern gegenüber dem C_{48} -Gleichgewichtspeak von HOPG (Abb.44) repräsentiert somit die Extraenergie, die bei den HM-Fasern zusätzlich aufzubringen ist, die C-Schichten zu intercalieren.

*Dieser Effekt zeigt sich übrigens auch beim galvanostatischen Zyklisieren in einer drastischen Absenkung des Startpotentials im 2.Intercalationszyklus und findet sich auch bei den CV von Fujii (172).

Mit Hilfe der Gleichgewichtsbeziehung

$$\Delta G = n \cdot F \cdot \Delta E \quad [21]$$

errechnet sich aus der positiven Potential-Verschiebung im 1. Intercalationszyklus für Celion GY 70 (E-Modul = $5.2 \times 10^{11} \text{ Nm}^{-2}$) eine Extraenergie von ca. 20 kJmol^{-1} und für Sigrafil HM (E-Modul = $3.5 \times 10^{11} \text{ Nm}^{-2}$) ein Wert von ca. 70 kJmol^{-1} .

Mit der Modellvorstellung der partiell sp^3 -verknüpften C-Schichten als einzige Ursache für die - gegenüber HOPG - zusätzliche Aktivierungsenergie ($\hat{=}$ positive Potentialverschiebung) für die Intercalation und einer Bindungsenergie von 347.7 kJmol^{-1} für kovalente sp^3 C-Bindungen im Diamantgitter (59) errechnet sich für Celion GY 70, daß ca. jedes 400. C-Atom an einer sp^3 -Bindung beteiligt ist, wogegen es bei der schlechter orientierten Sigrafil HM - Faser bereits ca. jedes 120. C-Atom ist. ***

** Bei dieser Geschwindigkeit sind Potential-Verschiebungen aufgrund kinetischer Effekte vernachlässigbar, zumal die anodische Intercalation in die Faser sehr schnell ist (kleine Diffusionswege aufgrund der porenreichen Faserstruktur). So reicht ein 10 s Strompuls aus, eine Celion GY 70 Einzelfaser von ca. 3 cm Länge und ca. $8 \mu\text{m}$ Durchmesser in eine 1.Stufe-GIV überzuführen, wie Leitfähigkeitsmessungen ergaben.

*** Nach dem Daumas-Hérolt-Modell haben die GIV der Stufen ≥ 2 praktisch keine nichtintercalierte Makroschicht, sodaß bei der Bildung der 2. Stufe mehr als 50% der sp^3 C-Verknüpfungen gebrochen werden müssen! In der Tat ist die Potential-Verschiebung des 1.Stufe-Peaks von Celion GY 70 gegenüber dem entsprechenden HOPG-Peak nicht mehr so groß, wie beim Schwellen-Peak ($\hat{=}$ 2.Stufe); aus diesem Grunde mögen die berechneten Werte etwas zu groß sein.

Alle Versuche, mittels galvanostatischer Oxidation bei Celion GY 70 - Fasern im ersten Zyklus eine 3.Stufe zu synthetisieren, scheiterten; die Diffraktogramme bzw. Debye-Scherrer-Aufnahmen konnten keiner einphasigen GIV der 3.Stufe zugeordnet werden.

Ebenfalls gelang es nicht, den Schwellen-Peak durch extrem langsame Cyclovoltammetrie ($v=0.04 \text{ mVs}^{-1}$) - analog HOPG (s. Kap.4) - in verschiedene Peaks höherer Stufen aufzutrennen; die langsame Cyclovoltammetrie führt nur dazu, daß der Schwellen-Peak ca. 75 mV früher kommt.*

Dagegen gelang es, eine 3.Stufe zu erhalten, wenn die Faser einen vorherigen Intercalations/Deintercalations-Zyklus durchlaufen hat.

Das Nichtauftreten einer 3.Stufe im 1.Zyklus (galvanostatisch oder potentiostatisch) wird verständlich, wenn man die Potentiallage des Schwellen-Peaks (Abb.41) mit den Gleichgewichtslagen in der HOPG-GIV (Abb.44) vergleicht.

Das Schwellen-Potential bzw. eindeutiger der Schwellen-Peak liegt - wegen der partiellen CC-Verknüpfungen der C-Schichten - deutlich über dem Potential einer 2.Stufe im HOPG, d.h., die Reaktion "schießt" nach Erreichen des Schwellen-Potentials offensichtlich gleich bis zur 2.Stufe durch.

Im 2.Zyklus dagegen intercaliert die Faser bei einem deutlich niedrigerem Potential, das im Bereich des Gleichgewichtspotentials einer 3.Stufe in der HOPG-GIV liegt, und eine 3.Stufe wird möglich.

* Das Nichtauftreten einer 3.Stufe im 1.Zyklus bei der elektrochemischen Intercalation von HM-Fasern in H_2SO_4 conc. steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Hérinckx et al. (173), sowie Goldberg u. Kalnin (174) und im Gegensatz zu denjenigen von Dresselhaus et al. (175), die bei der Gasphasen-Einlagerung von Kalium in Celion GY 70-Fasern über Mischungen aus 1.-4.Stufe plus unreaktiertes Material berichten.

Korrelation zwischen E-Modul und Schwellen-Potential bzw. -Peak

Der Abb.42, sowie der Tab.17 ist zu entnehmen, daß ein direkter Zusammenhang zwischen dem E-Modul (= Maß für die Parallelorientierung der C-Schichten zur Faserachse) von HM-Kohlenstofffasern und dem elektrochemischen Schwellen-Potential bzw. dem objektiver zu bestimmendem -Peak besteht.

In Abb.45 ist dieser Zusammenhang graphisch dargestellt.

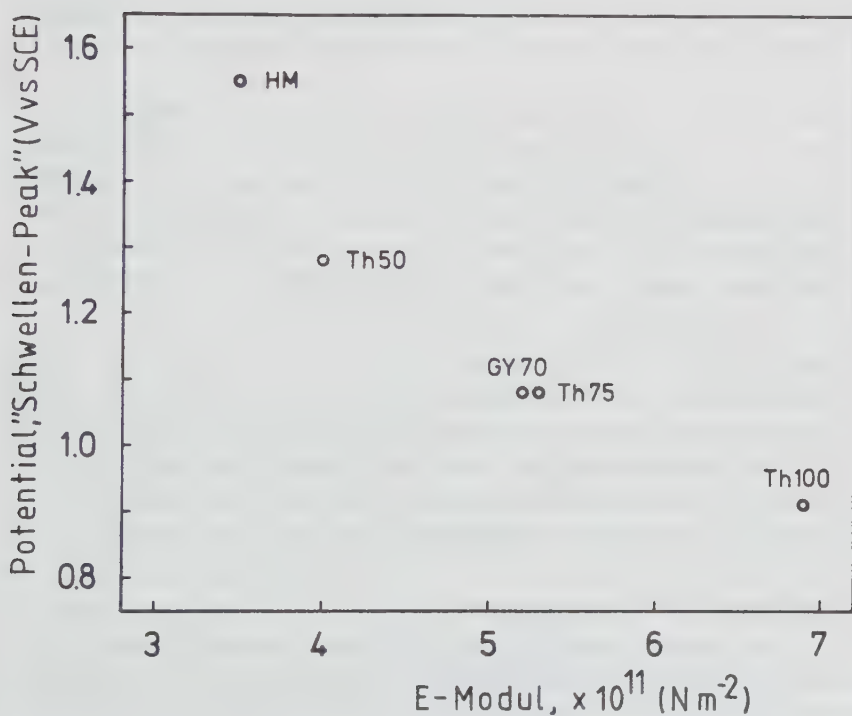


Abb.45 Abhängigkeit des Schwellen-Peaks vom E-Modul der HM-Kohlenstofffaser (PAN- u. Cellulose-Basis)
Daten aus dem 1.Zyklus-CV bei anodischer Oxidation in H₂SO₄ conc.; v = 5 mVs⁻¹; RT

Falls die H_2SO_4 -Konzentration, die Scan-Geschwindigkeit des CV, sowie die Fasermenge konstant gehalten werden, läßt sich auf diese Weise äußerst schnell und relativ genau (Standardabweichung des Schwellen-Peaks nur ± 10 mV) der E-Modul von HM-Kohlenstoffasern bestimmen.

Korrelation zwischen E-Modul und Ladungsausbeute bei galvanostatischer Titration von GIV verschiedener C-Fasern

Allgemein gilt, daß die Deintercalation bei den GIV umso vollständiger erfolgt, je besser parallelorientiert die C-Schichten sind. So ist im HOPG die Ladungsausbeute bei galvanostatischer Titration (vollständiger Zyklus Intercalation/Deintercalation) nahezu 100%ig (vgl. Kap.4/Abb.21), während sie für die bestorientierte Thorne1 100 - Faser (E-Modul = $6.9 \times 10^{11} \text{ Nm}^{-2}$) nur ca. 88% beträgt.

In Tab.17 sind die durch galvanostatische Titration ermittelten Ladungsausbeuten zusammengefaßt.

Die graphische Darstellung dieser Werte (Abb.46) ergibt wiederum eine monotone Korrelations-Funktion aus der ersichtlich ist, daß die Ladungsausbeute umso schlechter ist, je geringer der E-Modul (bzw. je schlechter parallelorientiert die Faser) ist.

Die Ausbeute-Differenz zu 100% bei den Fasern mag strukturbedingt sein (unvollständige Deintercalation durch Bildung sogenannter Restverbindungen bzw. Bildung kovalent gebundener Oberflächengruppen an endständigen C-Atomen) oder ist auf irreversible Nebenreaktionen während des Oxidations-Halbzyklus, wie z.B. CO_2 -Entwicklung, zurückzuführen.

Zwar ist bekannt, daß die Totaloxidation des Kohlenstoffs zu CO_2 umso eher als Nebenreaktion zur Intercalation eine Rolle spielt, je gestörter der Graphitkristall ist (118), doch

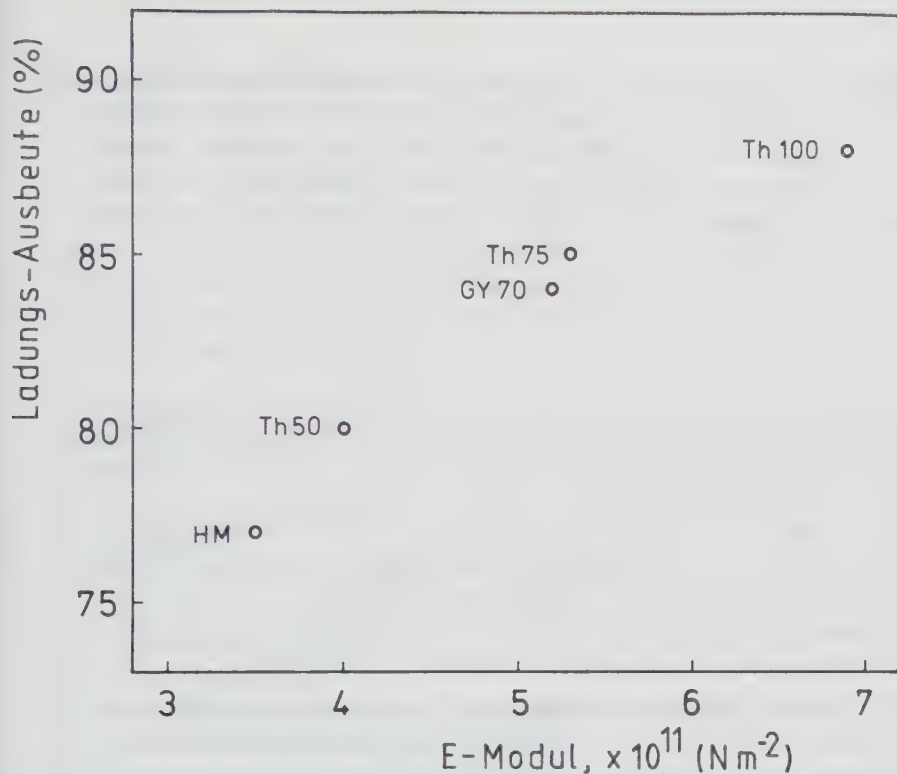


Abb. 46 Abhängigkeit der Ladungsausbeute bei galvanostatischer Titration vom E-Modul der HM-Kohlenstoffaser
Daten experimentell bestimmt aus einem galvanostatischen Zyklus Interkalation/Deinterkalation in H_2SO_4 conc.; Faserbüschel-Elektroden; "Stromdichte" 1.75 mA/mg Faser ; Reduktionsende bei -200 mV vs SCE ; RT

wurden obige Daten durch schnelle Reaktionen (Zeitdauer für einen Zyklus Interkalation/Deinterkalation ca. 2-3 min) bestimmt.

Da die CO_2 -Bildung durch anodische Oxidation in H_2SO_4 conc. eine langsame Nebenreaktion ist (118) und auch nie Gasentwicklung an den C-Fasern bei diesen Reaktionsbedingungen fest-

gestellt wurde, dürfte die geringere Ausbeute strukturbedingt sein, d.h., es wird bei den Fasern in der Tat weniger Inter-calat ausgelagert als z.B. bei den HOPG-GIV; für diese These spricht auch die Bildung von elektronisch noch gut leitenden Restverbindungen nach erfolgter Deintercalation.

Korrelation zwischen E-Modul und elektronischer Leitfähigkeit von GIV verschiedener C-Fasern

Es ist bekannt, daß die elektrische Schichtleitfähigkeit von Graphiten mit der Zunahme an Gitterfehlern abnimmt (176,177); daselbe gilt auch für die HM-Kohlenstofffasern, d.h., mit abnehmendem E-Modul nimmt auch die elektrische Leitfähigkeit in Richtung der Faserachse ($\cong$ Schichtrichtung) ab.

Die relative Leitfähigkeitsänderung durch Intercalation, ausgedrückt durch den max. "Leitfähigkeits-Steigerungsfaktor", $(R_o/R)_{\max}$, hängt dagegen offensichtlich in weitaus weniger übersichtlicher Art vom Graphitmaterial ab.

So fand Ubbelohde, daß für unterschiedliche, aber gut kristallisierte Pyrographite die relative Leitfähigkeitssteigerung in Schichtrichtung durch Intercalation umso geringer ist, je besser orientiert der Ausgangsgraphit ist - die absolute Leitfähigkeit ist aber nach wie vor bei den GIV aus kristallinerem Ausgangsmaterial am höchsten (178).

Dieses Verhalten läßt sich verstehen, wenn man davon ausgeht, daß durch die Intercalation die wenigen Kristalldefekte in diesen hochorientierten Graphiten (keine Defekte aufgrund der Welligkeit der C-Schichten wie bei den Fasern) "ausheilen" - der Faktor $(R_o/R)_{\max} \sim (\sigma_o/\sigma)_{\max}^*$ sollte dann mit zunehmender Defektkonzentration der Ausgangsgraphite ebenfalls zunehmen.

* vgl. Kap.2

Man könnte nun annehmen, daß durch die Intercalation bei den HM-Kohlenstoffasern nicht nur Gitterdefekte, wie z.B. kovalente Bindungen zwischen den C-Schichten, sondern auch solche, die deren Welligkeit bedingen, beseitigt werden.

Ein solcher Effekt müßte sich dann bei Fasern, die einen vollständigen Intercalations/Deintercalations-Zyklus durchlaufen haben, röntgenographisch bei Debye-Scherrer-Aufnahmen in einer Verschmälerung der sichelförmigen 001-Reflexe, sowie mechanisch in einer Zunahme des E-Moduls zeigen.

Von Prof. Ruland, Universität Marburg, durchgeführte Bestimmungen der Orientierungs-Verteilungsfunktion $I(\varphi)$ an Celion GY 70 Ausgangsfasern, $\text{HSO}_4^-/\text{H}_2\text{SO}_4$ -intercalierte Fasern der 1. Stufe und deintercalierte Fasern, erbrachte jedoch folgendes Ergebnis:

Die Halbwertsbreite (FWHM) der Orientierungs-Verteilungsfunktion $I(\varphi)$ beträgt 9.8° für die Ausgangsfaser, 19.2° für die intercalierte und 11.8° für die elektrochemisch wieder deintercalierte Faser.

Die Orientierung (Ausrichtung der C-Schichten parallel zur Faserachse) nimmt also während der Intercalation sogar leicht ab und erreicht nach der Deintercalation nicht mehr ganz den Ausgangswert - auf keinen Fall wird die Welligkeit der C-Schichten beseitigt.

Das gleiche Resultat erbrachten die mechanischen Messungen, die von der Fa. MBB, München-Ottobrunn, durchgeführt wurden:

So sinkt der E-Modul bei Celion GY 70 Fasern, die einen vollständigen Zyklus Intercalation/Deintercalation durchlaufen haben nur geringfügig ab, während die Zugfestigkeit wesentlich stärker abnimmt.

Damit lassen sich die Kristalldefekte in den HM-Kohlenstofffasern unterteilen in permanente Defekte, sprich Welligkeit der C-Schichten, und temporäre Defekte, sprich partielle Verknüpfung der C-Schichten über sp^3 C-Atome.

Während die ersteren Defekte bei einem vollständigen elektrochemischen Interkalations-/Deinterkalations-Zyklus in H_2SO_4 conc. nicht "ausheilen", werden die letzteren schon bei der erstmaligen Interkalation irreversibel (oxidativ) beseitigt.

In Tab.17 und Abb.47 sind die bei der galvanostatischen Oxidation an U-förmig kontaktierten Einzelfasern bestimmten $(R_o/R)_{\max}$ -Werte aufgeführt.

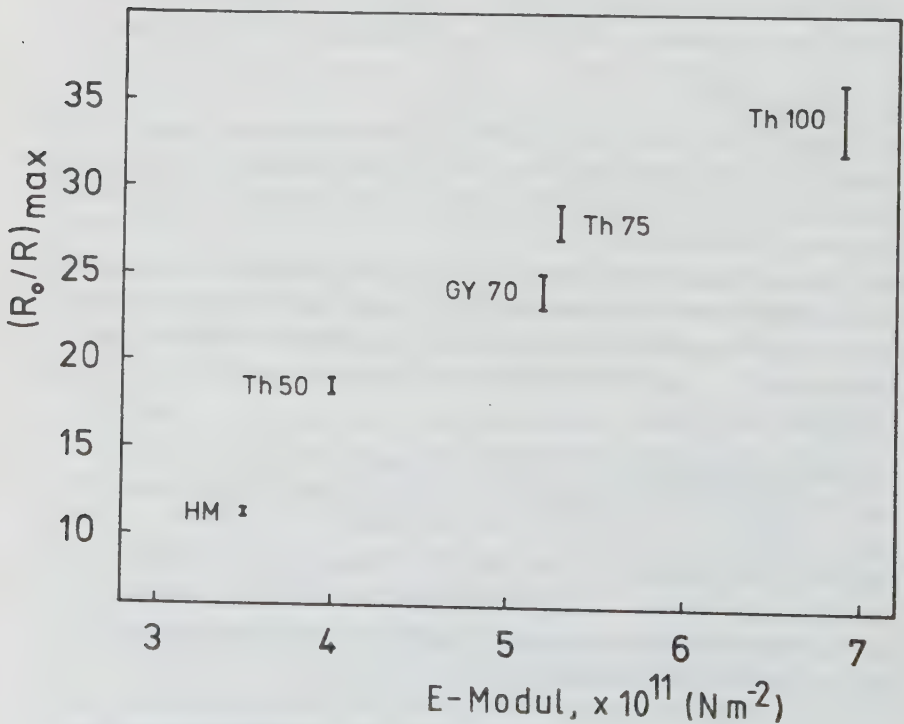


Abb.47 Maximaler "Leitfähigkeits-Steigerungsfaktor", $(R_o/R)_{\max}$, in Abhängigkeit vom E-Modul der HM-Kohlenstofffasern. Daten exp. bestimmt an U-förmig kontaktierten Einzelfasern durch in situ Widerstandsmessung während galvanostatischer Interkalation in H_2SO_4 conc. bis zur 1.Stufe

Die HM-Kohlenstoffasern verhalten sich demnach genau umgekehrt, wie die Pyrographite von Ubbelohde, d.h., je besser orientiert die Ausgangsfaser ist, umso größer ist der maximale "Leitfähigkeits-Steigerungsfaktor" und umso besser ist auch die durch Intercalation erzielbare Absolutleitfähigkeit in Richtung der Faserachse.

Auch dieses Verhalten läßt sich mit Hilfe des vorigen Fasermodells - gleichzeitiges Vorhandensein von temporären (partielle Verknüpfung der C-Schichten über sp^3 C-Bindungen $\hat{=}$ Inter-Schicht Defekt) und permanenten Defekten (Welligkeit der C-Schichten $\hat{=}$ Intra-Schicht Defekt) - erklären.

Durch Intercalation werden zwar die temporären Defekte im wesentlichen beseitigt, die permanenten Defekte bleiben jedoch erhalten, d.h., die Faser wird auch nach der Intercalation umso besser leiten, je besser orientiert sie vorher war.

Mit der Annahme, daß die Leitfähigkeit bei den Fasern hauptsächlich durch die Konzentration an permanenten Defekten limitiert ist, sollte sich bei den HM-Kohlenstoffasern mit hohem E-Modul auch die größte Leitfähigkeitssteigerung nach Intercalation - wie experimentell gefunden - ergeben.

Korrelation zwischen elektrochemischen und weiteren strukturellen Parametern

Wie schon erwähnt, besteht zwischen E-Modul und Faserstruktur ein Zusammenhang in der Weise, daß die Parallelorientierung der C-Schichten umso besser ist, je größer der E-Modul ist (161-163).

Die Orientierung in c-Richtung, also senkrecht zur Faserachse, läßt sich dagegen durch den sog. Franklinschen p-Faktor (179) ausdrücken. Dieser hängt mit dem experimentell bestimmbaren d_{002} -Wert (mittlerer Schichtabstand in c-Richtung) über die Gleichung:

$$d_{002} = 344.0 - 8.6 (1-p^2) \quad [22]$$

zusammen.

Laut Franklin liegt der mittlere Schichtabstand für nicht-graphitische Kohlenstoffe bei 344 pm ($p=1$), wogegen der reine Graphit 335.4 pm ($p=0$) aufweist. Liegt der Schichtabstand zwischen diesen beiden Werten, d.h. $1 > p > 0$, so handelt es sich um einen sog. graphitischen Kohlenstoff.

Während die nichtgraphitischen Kohlenstoffe ($d=344.0$ pm) keinerlei 3-dimensionale Graphitstruktur aufweisen, ist die Anordnung der C-Schichten bei den graphitischen Kohlenstoffen so, daß eine statistische (regellose) Verteilung zwischen Graphitabständen ($d=335.4$ pm) und Schichtabständen mit $344.0 \geq d > 335.4$ pm vorliegt. Der experimentelle Schichtabstand entspricht dann einem Mittelwert, wobei der d_{002} -Wert in den graphitischen Kohlenstoffen mit zunehmender Graphitierung kleiner wird und sich immer mehr dem Graphitabstand nähert.

In Tab.17 sind für 6 kommerzielle Kohlenstofffasern mit unterschiedlichem E-Modul die mittels Röntgendiffraktometrie gemessenen und anschließend mit Rechnerprogrammen verfeinerten d_{002} -Werte bzw. der Franklinsche p-Faktor, sowie die Linienbreite des 002-Reflexes aufgeführt.

Hersteller-Daten			Strukturelle Parameter			Elektrochemische Parameter			Elektronischer Parameter
Faser	Typ	E-Modul (Nm ⁻²)	Mittlerer Schichtab- stand d (pm)	Franklin's p-Faktor	(002) Linien- breite (°/2θ)	Potential Schwellen- Peak (mV vs SCE)	Schwellen- Potential (galv.Ox.) (mV vs SCE)	Ladungs- Ausbeute (%)	Max. "Leit- fähigkeits- Steigerungs- faktor" (R ₀ /R) _{max}
Thornel 100		6.9 x 10 ¹¹	339	0.647	0.45	+ 910	+ 870	88	32 - 36
Thornel 75		5.3 x 10 ¹¹	340	0.731	1.05	+ 1080	+ 970	85	27 - 29
Celion GY 70	HM	5.2 x 10 ¹¹	340	0.731	0.70	+ 1080	+ 970	84	23 - 25
Thornel 50		4.0 x 10 ¹¹	342	0.876	1.45	+ 1280	+ 1100	80	18 - 19
Sigrafil HM		3.5 x 10 ¹¹	343	0.940	1.55	+ 1550	+ 1250	77	11 - 12
Grafil	HF	2.4 x 10 ¹¹	(366)	(1.886)	(3.50)	---	(+ 1800)	---	1 - 1.2

Tab.17 Korrelation zwischen experimentell bestimmten strukturellen, elektrochemischen und elektronischen Parametern und dem E-Modul von kommerziellen Kohlenstoffasern

Daraus ist ersichtlich, daß die HF-Faser Grafil und auch noch die "schlechte" HM-Faser Sigrafil HM zu den nichtgraphitischen Kohlenstoffen zu zählen sind, wogegen die beste HM-Faser Thorne1 100 schon zu einem beträchtlichen Teil graphitiert ist.*

Der Tabelle ist ferner zu entnehmen, daß bei diesen Fasern der E-Modul nicht nur ein Maß für die Parallelorientierung der C-Schichten ist, sondern auch etwas über die Anordnung in c-Richtung aussagt - je größer der E-Modul, desto graphitähnlicher ist die 3-dimensionale Kristallstruktur (vgl. p-Faktor).

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß alle 3 elektrochemischen Parameter in Tab.17, sowie der max. "Leitfähigkeits-Steigerungsfaktor" bei der elektrochemischen Intercalation zur mechanischen bzw. strukturellen Charakterisierung von HM-Kohlenstofffasern mit einem E-Modul $\geq 3.5 \times 10^{11} \text{ Nm}^{-2}$ herangezogen werden können.**

* Die in der Literatur häufig verwendete Bezeichnung Graphitfaser für solche HM-Kohlenstofffasern ist jedoch nicht korrekt, da dies eine völlig 3-dimensionale Graphitstruktur voraussetzen würde. Diese Fasern sind jedoch gar nicht oder nur z.T. graphitisch in c-Richtung geordnet. Dies spiegelt sich auch in den nur sehr schwach oder gar nicht vorhandenen hkl ($l \neq 0$) - Reflexen wider.

** Wegen der Schnelligkeit und vor allem Genauigkeit stellt die cyklo-voltammetrische Messung des Schwellen-Peaks bei Intercalation in H_2SO_4 conc. wohl die eleganteste Methode zur Messung des E-Moduls von intercalierbaren Kohlenstofffasern dar.

6. Polyacetylen

6.1 Einleitung

Polyacetylen (PA), das einfachste organische Polyen, ist seit etwa 6 Jahren - noch mehr als der Graphit - das Objekt intensiver Forschungstätigkeit.

Ausgelöst wurde diese Entwicklung 1977 durch 2 Veröffentlichungen von Wissenschaftlern der Universität Pennsylvania, USA. In diesen Arbeiten wird über eine dramatische Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit von Polyacetylen (bis zu 12 Zehnerpotenzen) beim Behandeln mit Halogen- bzw. AsF_5 -Gas berichtet (180,181).

Daß solche Untersuchungen in dieser Zeit an genau dieser Universität durchgeführt wurden, erscheint rückblickend nicht mehr als purer Zufall, sondern eher als geradezu zwingend. Zwei Gründe waren meines Erachtens dafür ausschlaggebend:

- Zum einen war gerade Dr. Shirakawa, ein Polymerchemiker, als Gastwissenschaftler an der Universität Pennsylvania tätig; diesem japanischen Forscher war es 1974 erstmals gelungen, freistehende PA-Filme zu synthetisieren (182).
- Des weiteren sind damals im Nachbarinstitut bei Prof. Vogel et al. gerade die aufsehenerregenden Ergebnisse der elektrischen Leitfähigkeitssteigerung bei den AsF_5 -GLV mit großem Werbeaufwand publiziert wurden (vgl. Kap.1); das Schlagwort von den synthetischen Metallen mit Leitfähigkeiten besser als Kupfer war bereits geboren.

Es brauchte also nur noch jemand auf den Gedanken kommen, die Polyacetylenfilme von Shirakawa ebenfalls einmal der Einwirkung gasförmiger Lewis-Säuren, wie z.B. AsF_5 , auszusetzen und die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit des Polymerfilms zu messen; diese Idee hatten offensichtlich die Gruppen von MacDiarmid und Heeger.

6.2 Übersicht

Im Jahre 1978 waren die Amerikaner auf diesem Forschungsgebiet noch unter sich^{*}; außer weiteren Veröffentlichungen der Gruppen von MacDiarmid u. Heeger (183a-d) erschienen bereits in diesem frühen Stadium auch Publikationen von 2 Industriegruppen: Baughman et al. von Allied (184,185) und Street et al. von IBM (186).

Auch 1979 stand noch ganz im Zeichen der Amerikaner (187-189); besonders auffallend war, daß MacDiarmid u. Heeger zum erstenmal diese neuen Verbindungen unter dem Schlagwort "organische Metalle" publizierten (191a,b).

Interessanterweise hat es aber bis zu diesem Zeitpunkt gedauert, ehe wiederum MacDiarmid u. Heeger als erste erkannten, daß die Einwirkung von AsF_5 und ähnlicher Verbindungen auf PA eine Redox-Reaktion darstellt und daß man den potentiellen Elektronenleiter PA auch elektrochemisch "dotieren" kann (192). Bald darauf erschien auch eine - allerdings weitaus anspruchsvollere - elektrochemische Arbeit von der IBM-Gruppe um Diaz (193).

Ab 1980 nahmen die Publikationen über die PA-Chemie stark zu, wobei die Arbeiten nun im Durchschnitt zunehmend anspruchsvoller wurden, da nicht mehr nur die Leitfähigkeitssteigerung von PA beim Behandeln mit den verschiedensten Oxidations- und Reduktionsmitteln im Mittelpunkt stand, sondern darüberhinaus auch versucht wurde, eine Erklärung über die dabei ablaufenden chemischen und physikalischen Veränderungen des PA-Materials zu geben (194-199).

Außerdem beschäftigten sich nunmehr auch Forscher außerhalb der USA mit der PA-Chemie bzw. -Physik, vor allem in Japan (200,201), Frankreich (202) und Deutschland (203).

^{*} Wenn man davon absieht, daß bei MacDiarmid u. Heeger auf diesem Forschungsgebiet von Anfang an immer auch ein japanischer Gastwissenschaftler tätig war.

Einen weiteren Markstein setzten noch einmal MacDiarmid u. Heeger 1981 mit zwei Veröffentlichungen (204a,b) und einem Patent (205) über die Verwendung von PA und ähnlicher Polymerer als Elektroden für Sekundärbatterien hoher Energiedichte.

In populär- und sogar nichtwissenschaftlichen Publikationen machte daraufhin das Schlagwort von der "Plastikbatterie" die Runde (206-210).

Einen Überblick über den derzeitigen wissenschaftlichen Stand der expansiven Forschungsgebiete "leitfähige Polymere" bzw. "organische Metalle" bzw. "synthetische Metalle niederer Dimensionalität" und "Kunststoffbatterien" bzw. "Polymerbatterien" vermitteln Sonderbände von Tagungen in Helsingør/Dänemark 1981 (211), in Triest/Italien 1981 (212), in Boulder/USA 1981 (213) und in Les Arcs/Frankreich 1982 (214), sowie Bücher (215-217) und diverse Übersichtsartikel (218-226).

6.3 Allgemeines

Struktur und Morphologie von PA-Filmen

Freistehende PA-Filme werden in der Regel entweder nach dem Shirakawa-Verfahren (182) unter Verwendung eines Ziegler-Natta-Katalysators (z.B. $\text{AlEt}_3/\text{Ti}(\text{OBu})_4$) oder nach dem Luttinger-Verfahren (227) unter Verwendung eines $\text{NaBH}_4/\text{Co}(\text{NO})_3$ -Katalysators aus Acetylen synthetisiert.

Bei Polymerisationstemperaturen von $\leq -78^\circ\text{C}$ entsteht zu nahezu 100% ein cis-PA mit cis-transoidaler Konfiguration (Abb.48-a). Dieses ist jedoch bei höherer Temperatur instabil (229), sodaß bei thermischer Behandlung eine irreversible Isomerisierung zum thermodynamisch stabilen trans-PA mit trans-transoidaler Konfiguration (Abb.48-c) stattfindet (182,228,230), wobei als Zwischenstufe trans-cisoidales PA (Abb.48-b) auftritt (231,232).

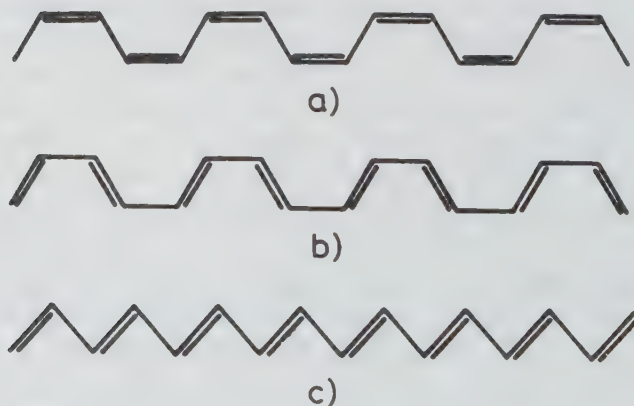


Abb.48 Molekulare Struktur von Polyacetylen

- a) cis-transoid: cis-PA
- b) trans-cisoid): trans-PA
- c) trans-transoid)

Im Gegensatz zur molekularen Struktur ist die Kristallstruktur der PA-Filme noch nicht eindeutig geklärt.

Sicher ist nur, daß es sich um polykristalline Filme handelt (182,233), wobei sowohl der cis- als auch der trans-Film zu etwa 80% (234) - 90% (235) kristallin ist.

Als gesichert kann heute dagegen gelten, daß sowohl die PA-Filme nach Shirakawa als auch nach Luttinger eine fibrilläre Morphologie aufweisen (182,189,236,237), wobei die Fibrillen (mittl. Durchmesser 20-50 nm) nicht in eine Vorzugsrichtung orientiert*, sondern vielmehr spaghettiartig ineinander verwoben sind (Abb.49). Dieser lockere, fibrilläre Aufbau (das zur Verfügung stehende Volumen wird nur zu ca. einem Drittel ausgefüllt) findet sich nicht nur bei den relativ dicken Filmen (ca.50 µm), sondern entsteht schon im "status nascendi" der Polymerisation, wie Chien et al. (189) in eindrucksvollen in situ STEM-Aufnahmen gezeigt haben.

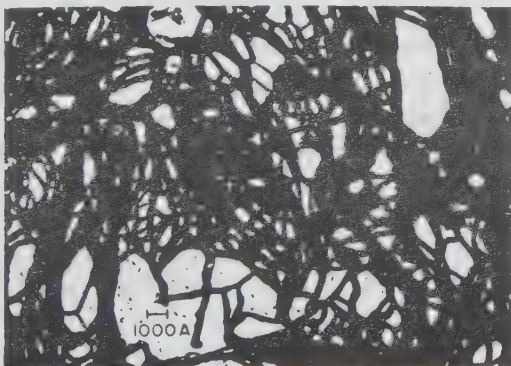


Abb.49 TEM-Aufnahme eines ultra-dünnen PA-Films nach Shirakawa (aus Lit.182)

* Durch mechanisches Verstrecken lassen sich die Fibrillen allerdings partiell orientieren, sodaß z.B. die elektr. Leitfähigkeit in Streckrichtung nach Oxidation mit AsF_5 ca. 10mal besser ist, als senkrecht dazu (238).

PA-Filme mit besser orientierten Fibrillen lassen sich auch durch Variation der Polymerisationsbedingungen, z.B. Verwendung eines bestimmten Substrats für den Katalysator (239) oder gezielte Führung des Gasstroms (240,241), erhalten.

Noch nicht zweifelsfrei geklärt ist die Feinstruktur der Fibrillen.

Während Wegner et al. (241a,b) in ihrem Modell ausführen, daß die Fibrillen nichts anderes als Agglomerate von Lamellen mit ca. 10 nm Dicke seien - wobei die PA-Ketten senkrecht zur Lamellenoberfläche angeordnet sind - , kommt die Mehrheit der anderen Forscher zu der Schlußfolgerung, daß in den Kristalliten der Fibrillen die PA-Ketten (cis- und trans-Form) eine Parallelorientierung zur Faserachse aufweisen (184,189,242-245), wobei die Ketten im trans-PA (d 360-370 pm) etwas dichter als im cis-PA (d 380 pm) gepackt sind.

"Dotierung" von PA - Analogie zur Graphit-Intercalation

Leider haben MacDiarmid und Heeger in ihren ersten Arbeiten (180,181) die Reaktion von PA mit Verbindungen wie z.B. I_2 oder AsF_5 als "Dotierung" bezeichnet. Sie haben dabei wohl vor allem im Auge gehabt, daß sich PA - ähnlich wie klassische Halbleiter in der Halbleiterphysik - durch Elektronen-Akzeptoren bzw. -Donatoren gezielt in p- bzw. n-Halbleiter überführen läßt.

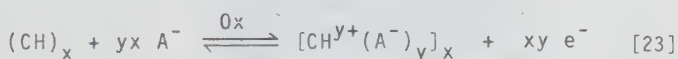
Während aber bei einem klassischen Halbleiter, z.B. bei Si, das Verhältnis Akzeptor-/Donator-Atom : Si = 1 : 10^6 (normale Dotierung) bis 1 : 10^4 (starke Dotierung) beträgt, also die Dotierung sozusagen eine gezielte Verunreinigung in Spuren darstellt, werden im Falle des PA's auch Umsätze von Akzeptor/Donator : CH = 1 : 100 bis 1 : <10 in der Literatur noch als Dotierung bezeichnet.

Im Gegensatz zur Dotierung von klassischen Halbleitern ist eine "Dotierung" von PA mit einem merklichen chemischen Umsatz verbunden und sollte daher unbedingt anders bezeichnet werden.

In dieser Arbeit wird für derartige "Dotierungs"-Reaktionen der Begriff Intercalation wegen folgender Analogie zum Graphit (vgl. Kap.1) verwendet:

- Die Reaktion von PA und ähnlicher Polymerer mit konjugierten Doppelbindungen mit Elektronen-Akzeptoren (z.B. I_2, AsF_5) bzw. -Donatoren (z.B. Alkalimetalle) stellt eine Redox-Reaktion dar, wobei der Grad der Oxidation bzw. Reduktion sehr unterschiedlich sein kann.
- Die Oxidation bzw. Reduktion von PA - einhergehend mit einer Einlagerung von Anionen bzw. Kationen - kann entweder chemisch oder elektrochemisch durchgeführt werden.
- Die in Kap.1 gegebene Definition der Intercalation ist voll auf PA übertragbar.
Während der Graphit den Prototyp eines 2-dimensionalen Wirtsgitters aus sp^2 -Kohlenstoffatomen darstellt, trifft daselbe für PA als 1-dimensionales Wirtsgitter aus sp^2 -Kohlenstoffatomen zu.
- Auch die Definition der elektrochemischen Intercalation ist für PA gültig.

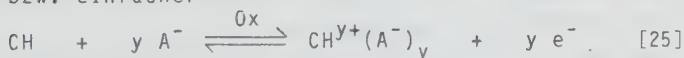
Ebenfalls in Analogie zum Graphit werden die nach folgenden Intercalationsreaktionen:



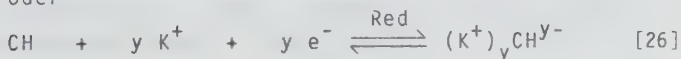
oder



bzw. einfacher



oder



entstehenden Polyacetylen-Intercalationsverbindungen mit völlig neuen chemischen und physikalischen Eigenschaften als PIV abgekürzt.

Ob übrigens auch im Falle der PIV die für die GIV charakteristischen Eigenschaften, nämlich Ausbildung bevorzugter Stöchiometrien und Stufenbildung, gelten, kann derzeit noch nicht definitiv gesagt werden.

Interessanterweise gibt es aber bereits experimentelle Hinweise (246), daß z.B. bei der Oxidation des PA's durch I_2 die entstehenden I_3^- - und I_5^- -Anionen kettenförmig als Gäste zwischen den 1-dimensionalen PA-Wirtsketten eingelagert werden (Abb.50), wobei die hohe Kristallinität des PA's in der PIV erhalten bleibt; ähnliches wird auch von einer elektrochemisch dargestellten AsF_6^- -PIV (247) und einer chemisch synthetisierten AsF_5 -PIV (248), sowie Alkali-PIV (249) berichtet.

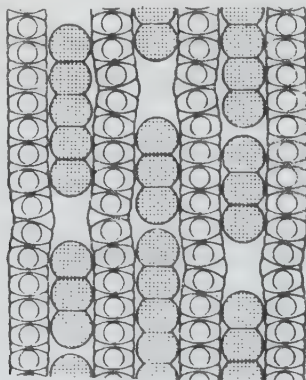


Abb.50 Struktur-Modell für eine I_2 -PIV (nach Lit.246)

Darüberhinaus gibt es seit kurzem eine röntgenographische Arbeit von Baughman et al. (250), in der von einer Stufenbildung bei einer I_2 -PIV berichtet wird.

Laut dieser Autoren ist - in Analogie zum 2-dim. Graphit - eine z.B. 3.Stufe derart aufgebaut, daß in den PA-Kristalliten alternierend auf 3 nichtintercalierte PA-Ketten eine Kette aus I_3^- - und I_5^- -Ionen kommt.

Elektrische Leitfähigkeit von intercalierten ("dotierten") PA-Filmen

Die Bandbreite der elektrischen Leitfähigkeit in PA-Filmen ist mit rund 12 Zehnerpotenzen einzigartig groß und reicht vom Isolator über Halbleiter bis zum Metall:

cis-PA	-----	trans-PA	-----	PIV ($\text{CH}^{\pm 0.01}$)	-----	PIV ($\text{CH}^{\pm 0.06}$)
10^{-9} S/cm		10^{-5} S/cm		10^{-2} - 10^0 S/cm		10^3 S/cm
Isolator		<-----	Halbleiter	----->		Metall

Über die Art der dafür verantwortlichen Ladungsträger und dem Mechanismus des Ladungstransports im PA gibt es zwar viele Theorien - z.B. Solitonen, Hopping-Prozeß, Perkulation - aber noch keine einzige gesicherte Erkenntnis.

Da das Solitonen-Modell von Su, Schrieffer und Heeger (251) bzw. von Rice (252) in diesem Zusammenhang am häufigsten bevorzugt wird und für eine isolierte PA-Kette auch relativ einleuchtend erscheint, soll kurz darauf eingegangen werden.

Aus ESR-Messungen ist bekannt, daß trans-PA durch Isomerisierung zu cis-PA - paramagnetisch ist (196,253).

Andererseits weiß man, daß trans-PA durch Isomerisierung aus cis-PA entsteht, wobei die Reaktion thermisch (182,228), mechanisch (254) oder durch "dotieren" (194,255) initiiert wird. Da ein solcher Prozeß das Brechen von Doppelbindungen erfordert, werden auf diese Weise Konjugationsfehler in die PA-Kette eingebaut (187a,197,256), wodurch ein freies Radikal (Spin = 1/2) entsteht (Abb.51).



Abb.51 Konjugationsfehler in der trans-PA-Kette

Energetisch sind die beiden Grundzustände der π -Elektronen in der trans-Kette, nämlich  und , gleich und das Radikal bzw. der Konjugationsfehler kann über ca. 15 C-Atome delokalisiert sein. Ein solches Quasi-Teilchen mit Welleneigenschaften* ist stabil und wird in Analogie zu den Solitärwellen in der Hydromechanik Soliton genannt.

Im PA ist die Bezeichnung Soliton, je nach Standpunkt, identisch mit einem Konjugationsfehler bzw. einem freien Radikal bzw. einem paramagnetischen Defekt bzw. einer Domänengrenze bzw. einem Phasensprung um 180° in der Ladungsdichtewelle bzw. einer lokalen Beseitigung der Peierls-Verzerrung (257).

Durch z.B. Oxidation von PA (=Intercalation von Anionen bzw. "Dotierung") wird zwar der Paramagnetismus beseitigt, der Konjugationsfehler, d.h. das Soliton, bleibt aber erhalten: (Abb.52):

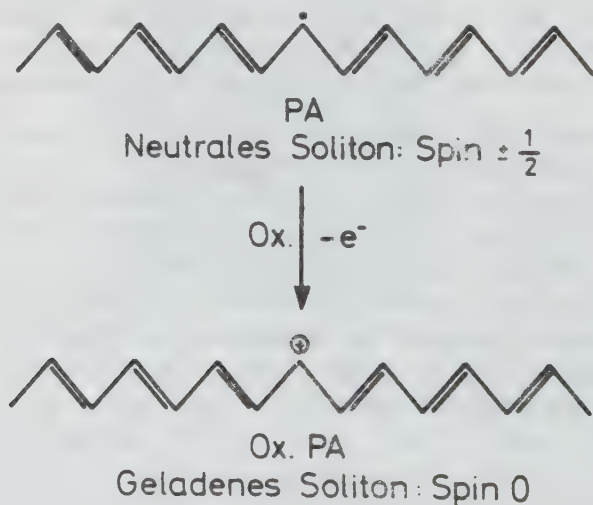


Abb.52 Neutrales (unbehandeltes PA) und geladenes (PIV) Soliton im trans-PA

* Die Doppel- und Einfachbindungen lassen sich als Wellenberge bzw. -täler einer Ladungsdichtewelle der π -Elektronen darstellen; ein Soliton entspricht dann einem Phasensprung um 180° .

Die an das Soliton gekoppelte Ladung ist mit diesem beweglich und bedingt die elektrische Leitfähigkeit der partiell oxidierten PA-Kette*.

Die Solitonen-Theorie ist zwar auf eine isolierte PA-Kette anwendbar, nicht jedoch ohne weiteres auf einen realen PA-Film übertragbar.

Wie dem Strukturmodell von PA zu entnehmen ist (Abb.53), erfolgt bei der Messung der elektrischen Leitfähigkeit von PA-Filmen der Ladungstransport von Punkt 1 nach 4.

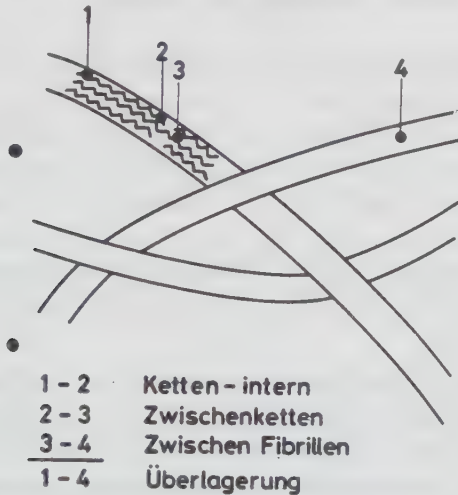


Abb.53 Struktur-Modell von PA mit Ladungsfluß nach Roth und Menke (257)

Die Ladungsträger bewegen sich demnach - bei Messung der elektrischen Leitfähigkeit eines makroskopischen PA-Films - entlang einer Kette, zwischen den Ketten und von Fibrille zu Fibrille.

* Stabile Solitonen im intercalierten PA sind laut Theorie (251) und Experiment (257) bis zu einer Beladung von ca. 7 Mol% (= 14 C-Atome pro Ladung) möglich; bei noch höherer Beladung wird ein Zustand mit "metallischen Elektronen" erreicht.

Zwar ist nach der Kivelson-Theorie (258) auch ein Solitonen-Transport zwischen neutralen und geladenen Solitonen benachbarter Ketten möglich, doch läßt sich dies ebenfalls mit einem allgemeinen "Hopping-Prozeß" bzw. Tunnelvorgang formulieren (259).

Die komplizierte Struktur von PA-Filmen deutet daraufhin, daß für die elektrische Leitfähigkeit mehrere Leitungsmechanismen verantwortlich sind - auch in Abhängigkeit vom Intercalationsgrad - und die Theoretiker sich deshalb noch viele Jahre mit diesem Molekül beschäftigen werden.

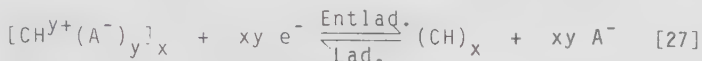
Festzuhalten bleibt, daß durch die Intercalation von Anionen bzw. Kationen (auch Protonen!) in PA die elektrische Leitfähigkeit von der eines Isolators ($\sim 10^{-9}$ S/cm) bis zu der eines schlechten Metalls ($\sim 10^3$ S/cm) einstellbar ist. Noch weiter Steigern läßt sich die Leitfähigkeit, wenn die PA-Ketten selbst besser parallel zur Fibrille orientiert werden - durch Streckung von PA-Filmen und nachfolgender Intercalation von AsF_5 wurden somit bereits Werte von 2000 S/cm erreicht (260).

Es soll jedoch nicht verschwiegen werden, daß die Intercalationsverbindungen des PA's einen entscheidenden Nachteil haben: wie die GIV sind auch die PIV - und ebenfalls das Ausgangs-PA selbst - an Luft und H_2O instabil (261)!

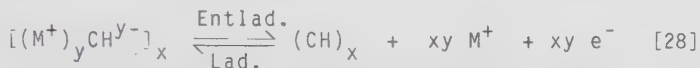
PA als Batterieelektroden-Material

Noch mehr als die extreme Leitfähigkeitssteigerung beim Interkalieren von PA hat die - ebenfalls erstmals von MacDiarmid u. Heeger - postulierte Anwendung dieses 1-dimensionalen Leiters als Elektrodenmaterial in Sekundärbatterien (204) für Schlagzeilen (206-210) gesorgt.

Danach sind Anionen-PIV als kathodenaktives Material gemäß:



und Kationen-PIV als anodenaktives Material gemäß:



in wiederaufladbaren "organischen Batterien" verwendbar.

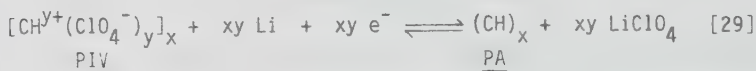
Zwei Gründe waren ausschlaggebend, warum in dieser Arbeit auch noch über elektrochemische Untersuchungen an PA-Filmen berichtet wird:

- Zum einen sagen die publizierten elektrochemischen Daten von MacDiarmid u. Heeger wenig aus, was den Einsatz von PA als Elektrodenmaterial für Sekundärbatterien anbelangt.
- Zum anderen war es reizvoll, zu untersuchen, inwieweit die Elektrochemie des Graphits auf PA - und damit auf ähnliche Polymere mit konjugierten Doppelbindungen - übertragbar ist.

6.2 Ergebnisse und Diskussion

Zyklisierverhalten von PA in LiClO₄/PC

In der ersten von MacDiarmid u. Heeger vorgeschlagenen PA-Sekundärbatterie wird eine ClO₄⁻-PIV als Kathode gegenüber einer Li-Anode verwendet (204a), wobei folgende Entlade- bzw. Lade-Reaktion abläuft:



Abgesehen von den bis jetzt noch nicht gelösten Schwierigkeiten, eine zyklisierbare Li-Elektrode zu benötigen, muß die Teilreaktion:



bzw. einfacher formuliert:



in einer praktikablen PA-Sekundärbatterie mindestens folgende zwei Bedingungen erfüllen:

- Die Intercalation von ClO₄⁻-Anionen in PA muß reversibel sein
- Der Oxidationsgrad bzw. Beladungsgrad y sollte möglichst noch sein und beim Zyklisieren konstant bleiben.

Abb. 54 zeigt das CV einer PA-Elektrode beim Oxidieren und nachfolgendem Rückreduzieren in LiClO₄/PC-Elektrolyt für die ersten 3 Zyklen.

Der anodische Teilstrom im Potentialbereich von 0.5 bis 2.0 V vs SCE repräsentiert eine Oxidationsreaktion von PA, da weder der Pt-Ableiter, noch der Elektrolyt in diesem Spannungsbereich zersetzt wird.

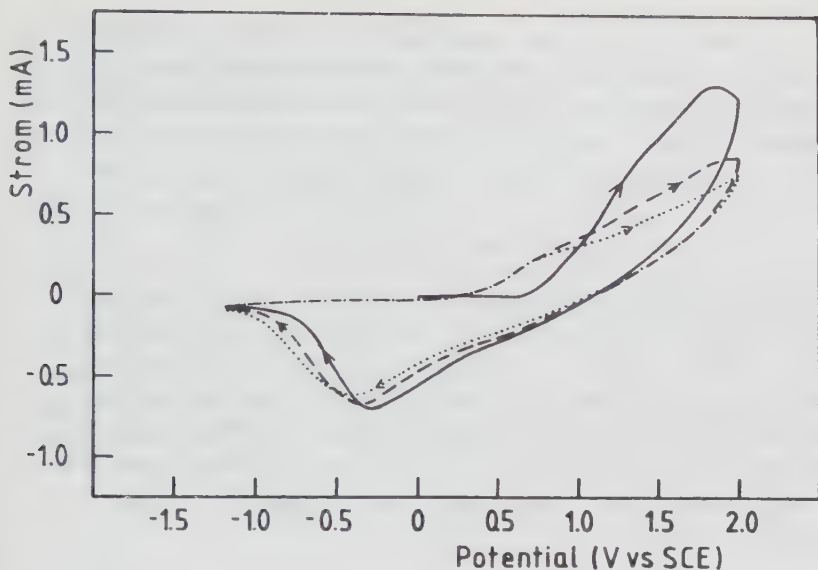


Abb.54 CV eines PA-Films (Pt-kontaktiert) in 0.25 M LiClO_4/PC
 $m = 0.54 \text{ mg}$; $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$; RT
 — 1.Zyklus, --- 2.Zyklus, ... 3.Zyklus

Legt man als wahrscheinlichste Reaktion nur die Intercalation von ClO_4^- -Anionen in das PA-Wirtsgitter gemäß obiger Gleichung zugrunde, so ergibt die Peakflächen-Integration die Zusammensetzung $\text{CH}^{0.035+}(\text{ClO}_4^-)_{0.035}$, also eine Beladung von 3.5 Mol%*. Die Intercalation ist zu annähernd 100% umkehrbar, wie der kathodische Strompeak zwischen 0.5 und -1 V vs SCE zeigt. Festzuhalten bleibt auch, daß die PA-Elektrode für die erstmalige Intercalation ebenso eine Überspannung benötigt, wie die Kohlenstoffmaterialien HOPG und HM-Fasern (vgl. Kap.5).

*Dieser Wert entspricht keinesfalls der maximalen Grenzzusammensetzung für die Oxidation von PA in LiClO_4/PC bis 2 V vs SCE, denn dazu ist die Scan-Geschwindigkeit mit 10 mVs^{-1} zu hoch; das CV gibt lediglich das Zyklisierverhalten wider!

Dem CV der Abb.54 ist ferner zu entnehmen, daß die Intercalation von ClO_4^- -Anionen in PA zwar umkehrbar ist, jedoch die umgesetzte Ladungsmenge y bzw. der Oxidationsgrad y bereits in den beiden nachfolgenden Zyklen deutlich abnimmt.

Damit ist einer der wichtigsten Voraussetzungen für eine Sekundärbatterie, nämlich ein gleichbleibender Ladungsumsatz über viele Zyklen hinweg, nicht erfüllt!

Dem gegenüber steht die Behauptung von MacDiarmid und Heeger, daß PA z.B. 326 Lade-/Entlade-Zyklen ohne Kapazitätsverlust übersteht (204a). Dazu ist festzustellen, daß obige Autoren als Meßgröße die "Offen-Zell-Spannung", OCV, des oxidierten (geladenen) PA's verwenden. Diese ist aber kein Maß für den Beladungsgrad bzw. für die noch entnehmbare Ladungsmenge, wie sich sehr leicht anhand einer typischen Entladekurve (Abb.55) verdeutlichen läßt.

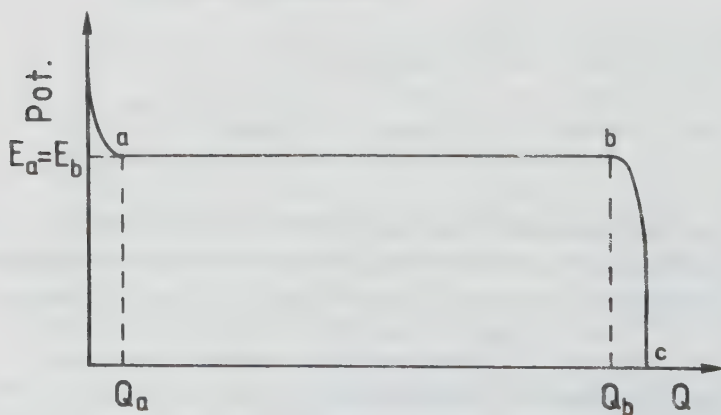


Abb.55 Spannungsverlauf beim Entladen mit konstantem Strom für eine "ideale" Batterieelektrode

Beginnt man die Entladung z.B. bei Punkt a und entlädt bis Punkt b, so wird die Ladungsmenge $Q_b - Q_a$ frei; am Punkt b hat die Elektrode aber immer noch die ursprüngliche Spannung bei Punkt a, obwohl die jetzt noch verfügbare Ladungsmenge bis zur Vollentladung (Punkt c) nur mehr ein Bruchteil derjenigen

zu Beginn der Entladereaktion ist!

Will man die Zyklenzahl für eine bestimmte, reversibel umsetzbare Ladungsmenge bestimmen, so muß man auch tatsächlich die Ladungsmenge "titrieren" und darf nicht - wie MacDiarmid u. Heeger - eine Pseudo-Meßgröße für den Ladezustand, wie die OCV, verwenden!

Nach MacDiarmid u. Heeger läßt sich ferner PA elektrochemisch nicht nur oxidativ mit ClO_4^- und anderen Anionen im PC-Elektrolyten intercalieren, sondern kann auch bei genügend negativem Potential Kationen aufnehmen (204b).

Damit ist eine All-Polymer-Batterie (ohne Lithium-Anode) entsprechend folgender Reaktionsgleichung:



prinzipiell möglich.

Interessanterweise berichten die Autoren nur über eine NBu_4^+ -PIV im PC-Elektrolyten. Dieses schwere und große Kation ist aber für eine praktikable Anode ungeeignet; dafür kommen, wegen der Energiedichte, nur leichte Kationen wie Li^+ und eventuell noch Na^+ in Frage.

Aus dem CV der Abb.56 geht jedoch hervor, daß bei der elektrochemischen Reduktion von PA im LiClO_4/PC -Elektrolyten innerhalb des Potentialbereichs von 0 bis -3.2 V vs SCE (Li-Abscheidung) keine Intercalation von Li^+ -Ionen in das PA-Wirtsgitter erfolgt.

Der Grund für dieses Verhalten könnte darin liegen, daß das Potential einer Li-PIV soweit negativ liegt - in der Nähe des Li-Abscheidungspotentials - , daß das nicht allzu reduktionsstabile PC (Zersetzungs-Potential ca. -2.7 V vs SCE) von der Li-PIV sofort reduziert wird, wobei aus der PIV oxidativ wieder PA entsteht.

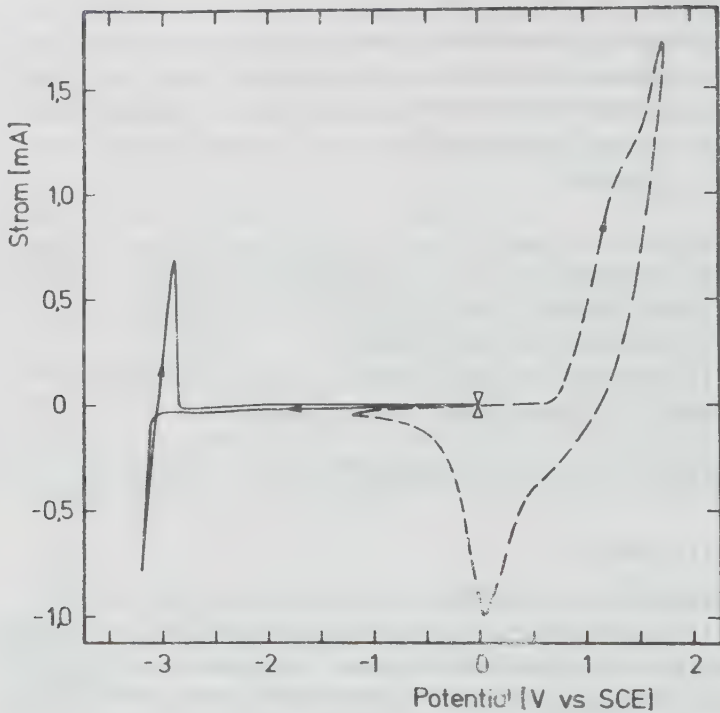


Abb.56 CV von PA bei 1.)Reduktion und 2.)Oxidation in 0.25 M LiClO_4/PC
 PA: 0.86 mg ; Pt/Rh-Netz-Kontakt; $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$; RT
 — : Reduktions-Zyklus; --- : Oxidations-Zyklus

Auch die von Nagatomo et al. (263) vorgestellte All-Polymer-Batterie des Typs $\text{CH}^{\text{y}+}(\text{ClO}_4^-)_y | \text{LiClO}_4\text{-PC} | (\text{Li}^+)_y \text{CH}^{\text{y}-}$ beweist nicht die Existenz einer Li-PIV im PC-Elektrolyt, da diese Autoren für das reduzierte PA Al-Ableiter verwenden, Vor allem die Zellspannung von 3.2-3.5 V deutet daraufhin, daß bei der Reduktion die elektrochemisch synthetisierbare und zyklisierbare Legierung LiAl (264) und nicht $(\text{Li}^+)_y \text{CH}^{\text{y}-}$ gebildet wurde.

Zyklisierung von PA in $\text{LiClO}_4/\text{DME}$

Während eine Li-PIV nach den vorliegenden Ergebnissen mit PC als Lösungsmittel offensichtlich nicht darstellbar ist, wird in der Literatur über eine solche Intercalationsverbindung berichtet, wenn das reduktionsstabilere THF verwendet wird (204b).

Da DME ein ähnliches Reduktionsfenster wie THF besitzt (265) und auch bis zum Potential +1 V vs SCE (Einlagerung von ClO_4^- in PA) stabil ist, wurde PA in $\text{LiClO}_4/\text{DME}$ sowohl kathodisch, als auch anodisch untersucht.

Das CV der Abb.57 zeigt aber, daß bei der Reduktion von PA im Potentialbereich 0 bis -3 V vs SCE - wie im PC-Elektrolyten - kein reversibler Li^+ -Intercalationspeak auftritt.

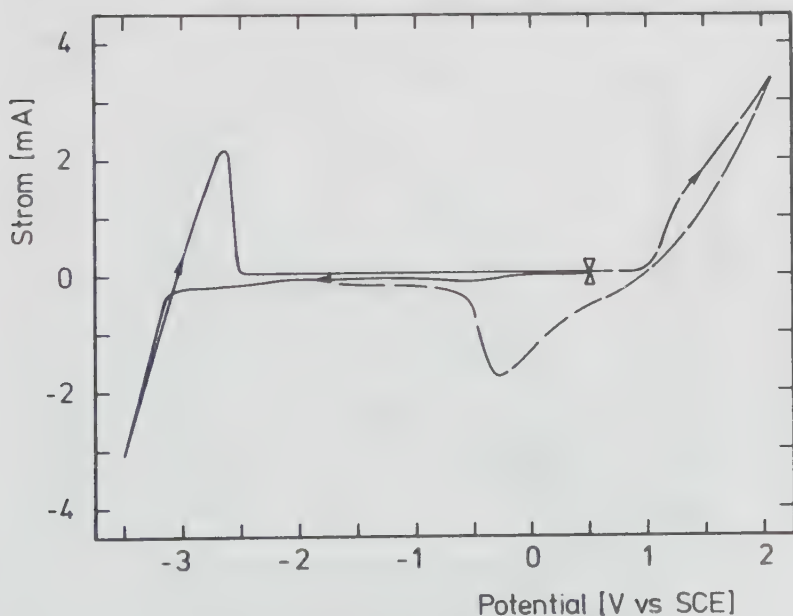


Abb.57 CV von PA bei 1.)Reduktion und 2.)Oxidation in ges. $\text{LiClO}_4/\text{DME}$
 PA : 0.715 mg ; Pt/Rh-Netz-Kontakt ; $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$; RT
 — : Reduktions-Zyklus ; --- : Oxidations-Zyklus

Ob allerdings in der Nähe des Potentials für die Lithium-Abscheidung ein irreversibler, kovalenter Einbau von Lithium in PA erfolgt, kann nicht gänzlich ausgeschlossen werden.

Bei der nachfolgenden Oxidation bis +1 V vs SCE erfolgt dagegen eine umkehrbare ClO_4^- -Intercalation in das PA-Wirtsgitter - PA verhält sich demnach im LiClO_4 -Elektrolyt ähnlich wie mit PC als Lösungsmittel.

Reduktion und Oxidation von PA in $\text{LiClO}_4/\text{DMSO}$

Wie sich PA bei der kathodischen Reduktion im ebenfalls restabilen DMSO-Elektrolyten verhält, zeigt Abb.58.

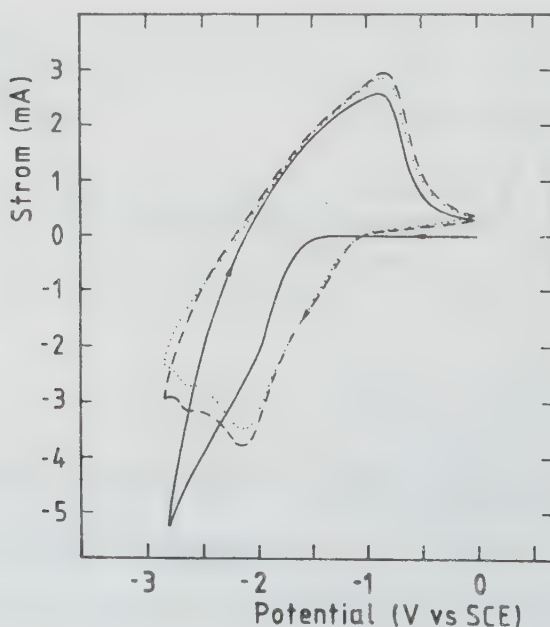


Abb.58 CV von PA bei Reduktion in 1M $\text{LiClO}_4/\text{DMSO}$
 PA: 0.900 mg ; Pt/Rh-Netz-Kontakt ; $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$; RT
 — 1.Zyklus; --- 2.Zyklus; ... 3.Zyklus

Im Gegensatz zu PC und DME ist nun im Potentialbereich -1 bis -2.8 V vs SCE ein deutlicher Intercalationspeak vorhanden; die Intercalation ist bei nachfolgender Rückoxidation zu nahe 100% umkehrbar. Im 2. Zyklus erfolgt die Einlagerung - wie schon bei der Oxidation - bei einem deutlich geringeren negativen Potential ($\Delta E \sim 500$ mV).

Integration der Peakfläche ergibt unter diesen Bedingungen ($v = 10 \text{ mVs}^{-1}$) einen Beladungsgrad von ca. 3 Mol% ($y=0.03$) im 1. Zyklus, von ca. 5 Mol% im 2. Zyklus und danach mit zunehmender Zyklenzahl wiederum abnehmende Beladung - z.B. nurmehr 3.5 Mol% im 6. Zyklus.

Die Grenzzusammensetzung bei galvanostatischer Reduktion kann man der Abb.59 entnehmen. Demnach ist eine Beladung bis zur Stöchiometrie $(\text{Li}^+)_{0.33}\text{CH}^{0.33-}$ bzw. $\text{Li}^+(\text{CH})_3^-$ (= 33 Mol%) möglich, wobei bei der anschließenden Rückoxidation dann allerdings nur mehr eine Ladungsmenge entsprechend 5 Mol% Beladung freigesetzt wird.

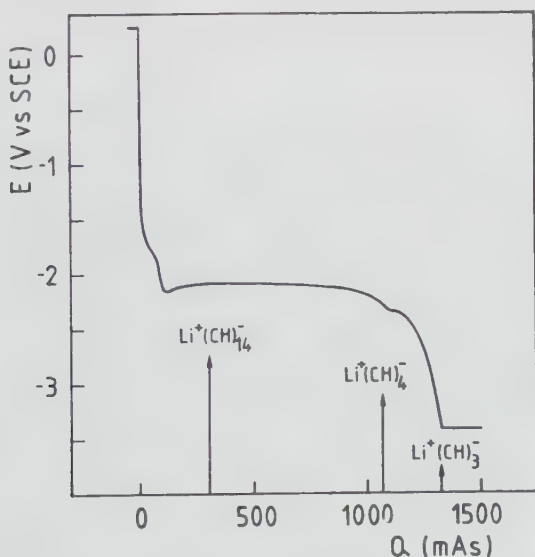
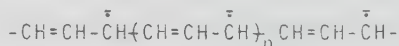


Abb.59 Galvanostatische Reduktion von PA in 1 M $\text{LiClO}_4/\text{DMSO}$ zur Ermittlung der Grenzzusammensetzung
PA: 0.557 mg; Edelmetallnetz; Duran-Fritten; $I=20 \mu\text{A}$; RT

Die Grenzzusammensetzung $\text{Li}^+(\text{CH})_3^-$ erscheint insofern einleuchtend, als bei dieser Stöchiometrie noch ein konjugiertes (leitendes) π -Bindungssystem entsprechend:



vorliegt.

Bei weiterer Reduktion wird die Konjugation zunehmend unterbrochen und die PIV sukzessive nichtleitend - eine elektrochemische Intercalation ist dann nicht mehr möglich.

Aus der Lage des Reduktions-Peaks bei ca. -2.1 V vs SCE (Abb.59) läßt sich folgern, daß das Li^+ -Ion nicht "nackt", sondern solvatisiert in das PA eingelagert wird. Das deutet auch die starke makroskopische Quellung des PA-Films an, die man in diesem Elektrolytssystem soweit treiben kann, daß der Film total zerstört wird..

Wie im Graphit (vgl. Kap.2) liegt offensichtlich auch im PA eine solvatisierte (ternäre) PIV vor, deren allgemeine Zusammensetzung sich als $(\text{Li}^+)_y(\text{DMSO})_y\text{CH}^y-$ formulieren läßt.

Obwohl eine kathodische PA-Reduktion im DMSO-Elektrolyten - im Gegensatz zu PC und DME als LM - zur umkehrbaren Li^+ -Intercalation führt, ist eine solche PIV wegen der Solvation ($\rightarrow$ geringe Energiedichte) und des mit zunehmender Zyklisierung abnehmenden Beladungsgrades nicht als Sekundärbatterie-Elektrode für praktische Zwecke geeignet. Dies auch deshalb, weil im DMSO-Elektrolyten eine entsprechende Kathode fehlt, denn eine reversible Anionen-Intercalation mit einem akzeptablen Beladungsgrad ist wegen der bei ca. +1.4 V vs SCE einsetzenden irreversiblen DMSO-Zersetzung nicht möglich (Abb.60).

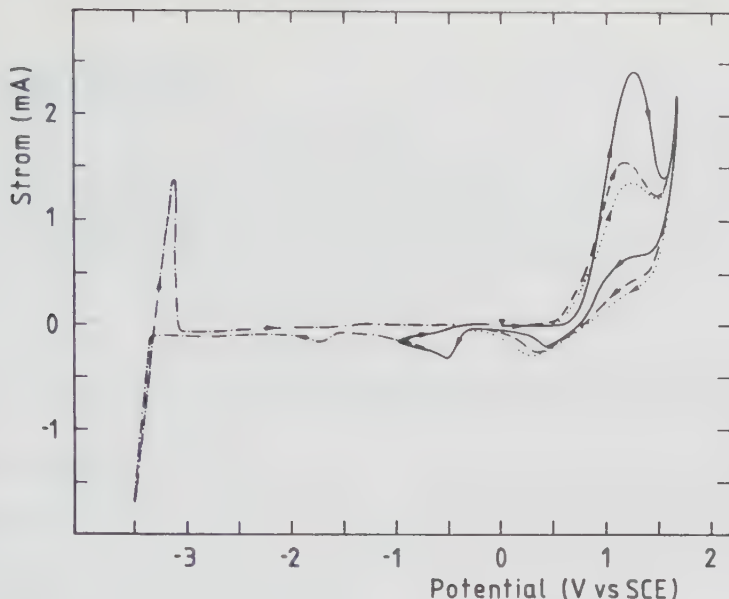


Abb.60 CV von PA bei 1.)Oxidation und 2.)Reduktion in 1M LiClO₄/DMSO
PA: 0.944 mg ; Pt/Rh-Netz-Kontakt; $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$; RT
— 1.0x.-Zyklus; --- 2.0x.-Zyklus; ... 3.0x.-Zyklus;
-.- 1.Red.-Zyklus

Eine elegante Methode, die Schwierigkeiten mit den thermodynamisch instabilen, organischen Lösungsmitteln zu umgehen, stellt die Verwendung eines "Festelektrolyten" (genauer: Polymerelektrolyten) dar. So schlägt Chiang (266) eine All-Polymer-Festkörperbatterie des Typs: $(\text{Na}^+)_y \text{CH}_y^- | \text{NaI-PEO} | \text{CH}_y^+ (\text{I}^-)_y$ mit einer Spannung von 2.8-3.5 V vor. Bezüglich des Ladungsumsatzes beim Zyklisieren und der Stabilität der geladenen PIV fehlen jedoch wiederum die entsprechenden Daten. Dem Autor ist ferner noch der Fehler unterlaufen, daß er zusätzlich eine Graphitpaste verwendet, ohne zu berücksichtigen, daß dieses Wirtsgitter ebenfalls intercalieren kann.

Im Gegensatz zu Chiang finden Fouletier et al. (267), daß in Polymerelektrolyten wie LiClO₄-(PEO)₈ zwar eine reversible Kationen-, aber eine irreversible Anionen-Intercalation statt-

findet. Diese Autoren schlagen deshalb eine Zelle der Zusammensetzung: $\text{Li}|\text{LiClO}_4\text{-PEO}|(\text{Li}^+)_y\text{CH}_3^-$ vor mit einem Entladeplateau von 1 V vs Li/Li^+ im Beladungsbereich $0.06 < y < 0.13$ und dem Beginn einer irreversiblen Li-Intercalation ab $y > 0.3$ - dies ist interessanterweise dieselbe Grenzzusammensetzung wie sie bei der galvanostatischen Li-Intercalation im DMSO-Elektrolyten (Abb.59) gefunden wurde!

Zwar ist offensichtlich mit dem nichtsolvatisierenden "Lösungsmittel" PEO eine höhere, reversible Beladung mit Li^+ -Ionen in die PA-Matrix möglich - angeblich bis zu 30 Mol%, wahrscheinlicher nur bis ca. 13 Mol% (= Entladeplateau) - jedoch ist auch dieser Batterietyp für die Praxis nicht geeignet, da die Diffusion der Li^+ -Ionen mit $D = 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ extrem langsam ist und eine Vollentladung dieser PIV-Elektrode ca 1/2 Jahr benötigt!

Zusammenfassend läßt sich feststellen:

PA kann in PC- und DME-Elektrolyten elektrochemisch unter Intercalation von ClO_4^- -Anionen oxidiert werden, wobei die Reaktion umkehrbar ist; von Zyklus zu Zyklus wird jedoch weniger Ladung umgesetzt.

Eine reduktive und reversible Li-Intercalation ist nach den bisherigen Ergebnissen in diesen Elektrolytsystemen jedoch nicht möglich.

Umgekehrt ist im DMSO-Elektrolyt eine Intercalation von (wahrscheinlich solvatisierten) Li^+ -Ionen in das PA-Wirtsgitter möglich, nicht aber eine ausreichende Zyklisierung und eine oxidative Anionen-Intercalation.

Somit erscheint die von MacDiarmid und Heeger propagierte sekundäre PA-Batterie angesichts dieser bereits elementaren Schwierigkeiten allzu euphorisch gesehen. Vor allem, wenn man bedenkt, daß so wichtige Batterie-Kenndaten, wie Zyklisierbarkeit - gemessen am Ladungsumsatz und nicht anhand der OCV - und Selbstentladung überhaupt noch nicht vorliegen!

7. Experimentelles

Durchführung und Untersuchung der elektrochemischen Reaktionen erfolgte mittels Cyclovoltammetrie, Galvanostatik und gepulster Galvanostatik. Diese elektrochemischen Methoden wurden des weiteren gekoppelt mit Leitfähigkeitsmessung, Röntgen-diffraktometrie und Dilatometrie.

7.1 Kohlenstoffe, Elektrolyte und elektrochemische Zelle

Kohlenstoffe

Graphite

- Synthetischer Graphit HOPG (= Highly Oriented Pyrolytic Graphite), Union Carbide/USA
- Graphitfolie Sigraflex (diverse Schichtdicken), Sigri/Meitingen
- Naturgraphit (i.a. RFL 99.5), Kropfmühl/Passau

Kohlenstoff-Fasern

C-Fasern aus Cellulose:

- Thornel 100 (Th 100), Union Carbide/USA
- Thornel 75 (Th 75), Union Carbide/USA
- Thornel 50 (Th 50), Union Carbide/USA

C-Fasern aus Polyacrylnitril (PAN):

- Celion GY 70, Celanese/USA
- Sigrafil HM, Sigri/Meitingen
- Grafil, Courtaulds/GB

Polyacetylen (PA)

PA-Folie (ca. 95% cis) vom MPI Stuttgart/Arbeitskreis Dr. Roth. Die PA-Folie wurde unter Schutzgas (Ar) bei ca. -28 °C aufbewahrt, um eine schnelle Isomerisierung zum trans-PA zu vermeiden.

Alle Kohlenstoffmaterialien sind ohne weitere Nachbehandlung als Arbeitselektrode (i.a. μg bis mg Mengen) in der elektrochemischen Zelle eingesetzt worden.

Die Pulvergraphite wurden unter Druck (~ 5000 bar) auf ein Pt/Rh-Netz (Oxidation) oder auf ein Edelstahlnetz (Reduktion) gepreßt und z.T. mit Duranfritten (i.a. D4) versehen.

Die Kontaktierung von HOPG und Graphitfolie erfolgte mittels umwickelten Pt-Draht. Die C-Fasern wurden entweder als Büschel oder als Einzelfasern von ca. 3-4 cm Länge direkt (ohne Metallkontakt im Elektrolyten) eingesetzt.

Elektrolyte

Organische (aprotische) Elektrolyte

Die verschiedenen Leitsalze (LS) und Lösungsmittel (LM) wurden in analytischer Reinheit von den diversen Herstellern (Fluka, Merck, etc.) bezogen und grundsätzlich nach bereits beschriebenen Standardverfahren (63) gereinigt.

Schwefelsäure

Die ca. 96%ige Schwefelsäure (Merck Nr. 731) wurde direkt eingesetzt; die anderen Konzentrationen (99%, 90%, 70%, etc.) wurden selbst eingestellt und mittels Titration überprüft.

SO₂ClF-Elektrolyt

Das relativ exotische Lösungsmittel SO₂ClF wurde nach einer Vorschrift im "Brauer" (268) aus NaF und SO₂Cl₂ hergestellt. Die Aufbewahrung erfolgte unter Ar-Schutzgas im Glaskolben bei ca. +2 °C; als Leitsalze in ausreichender Konzentration konnten nur NBu₄PF₆ und NBu₄AsF₆ gelöst werden.

Alle Elektrolyte wurden vor ihrem Einsatz cyclovoltammetrisch auf ihre "elektrochemische Reinheit" an Pt-Elektroden überprüft. Im Falle der organischen Elektrolyte wurde auch stets der H₂O-Gehalt (Mitsubishi Moistmeter, Karl-Fischer Methode) gemessen - Werte von 8-10 ppm H₂O waren die Regel.

Elektrochemische Zelle

Zum Einsatz kam i.a. eine 3-Elektroden-Zelle (Abb.61), bestehend aus einer Arbeitselektrode (= Kohlenstoffmaterial), zwei symmetrischen Gegenelektroden (z.B. Pt) und einer Referenz- oder Bezugselektrode (meist SCE, sonst Ag/AgCl und Pb/PbSO₄). AE- und GE-Raum waren durch Separatoren (Duranfritten) getrennt und die RE wurde über eine Luggin-Kapillare möglichst nahe - zur Vermeidung eines größeren iR-Abfalls - an die AE herangeführt (Abb.62).



Abb.61 3-Elektroden-Zelle (schematisch) mit Arbeitselektrode (AE), Gegenelektrode (GE), Referenzelektrode (RE) und Separator (S)

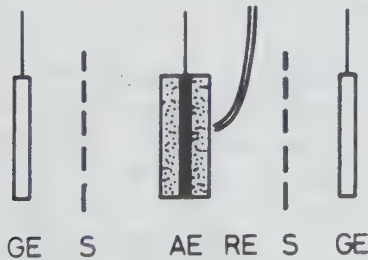


Abb.62 Darstellung der Elektrodenanordnung mit Luggin-Kapillare

Die gesamte Zelle ist evakuierbar und kann unter Schutzgas betrieben werden (Abb.63).

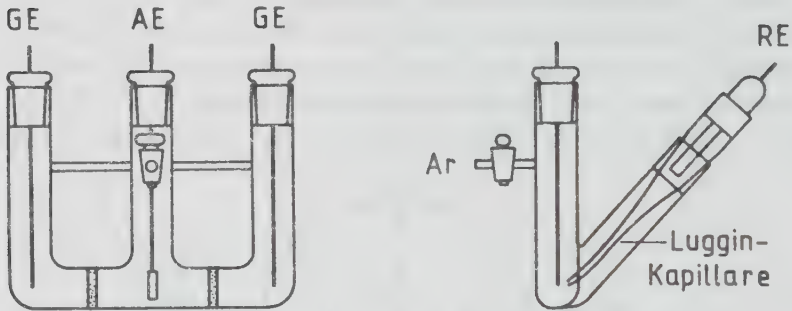


Abb.63 3-Elektroden-Zelle (Doppel-H-Typ) mit AE, GE, RE plus Luggin-Kapillare und Schutzgasanschluß

7.2 Elektrochemische Methoden

Cyclovoltammetrie (CV)

Hierbei handelt es sich um eine potentialkontrollierte Reaktionsführung, bei der das Potential der Arbeitselektrode (= Kohlenstoffmaterial) mit konstanter Scangeschwindigkeit $v (= \Delta E / \Delta t)$ verändert und gleichzeitig der Strom gemessen wird. Bei diesem Meßverfahren verändert ein Spannungsgenerator die Sollspannung eines elektronischen Potentiostaten linear mit der Zeit von E_1 nach E_2 (= linear sweep voltammetry) und bei Bedarf wieder nach E_1 (= Cyclovoltammetrie bzw. potentiostatische Dreiecksspannungsmethode) - im letzteren Fall ergibt sich ein gleichmäßiges Spannungsdreieck (Abb.64).

Der Potentiostat vergleicht die jeweilige Sollspannung mit der Istspannung der AE - gemessen gegenüber einer hochohmigen RE - und regelt bei Potentialdifferenz entsprechend den Strom nach. Auf einem XY-Schreiber oder Oszilloscop wird die Soll-

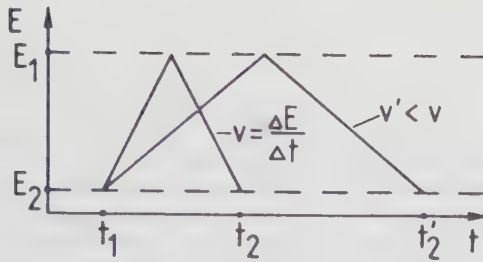


Abb.64 Spannungsverlauf bei der Cyclovoltammetrie

spannung - entspricht bei hochwertigen Potentiostaten mit Ansprechzeiten im μs -Bereich praktisch der Istspannung - und der über die GE fließende Zellstrom I registriert (Abb.65). Die resultierende I - E -Kurve läßt z.B. Aussagen über Potentiallagen, Reversibilität und Kinetik der elektrochemischen Reaktion zu. Eine weitergehende Beschreibung der Cyclovoltammetrie findet sich in den Literaturstellen (265, 269-272).

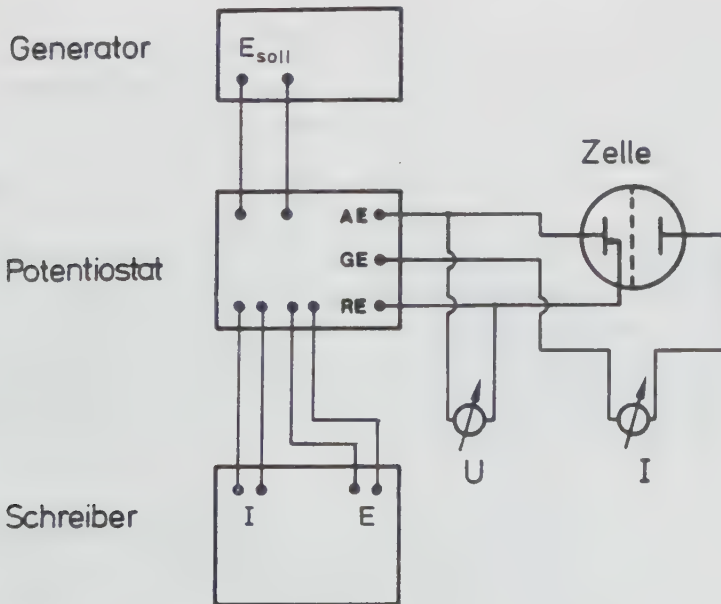


Abb.65 Blockscha der Meßanordnung für Cyclovoltammetrie

Geräte:

1. CV-Anlage:

Voltage Scan Generator
Wenking Modell VSG 72
Fa. Bank Elektronik

Potentiostat
Wenking Modell Fr. 68 0.5
Fa. Bank Elektronik

XY-Schreiber (DIN A3)
HP 7004 B
Fa. Hewlett-Packard

Digitalmultimeter
Metravo 464 digital
Fa. BBC Metrawatt

2. CV-Anlage:

Generator/Potentiostat
Wenking Modell POS 73
Fa. Bank Elektronik

XY-Schreiber (DIN A4)
Omnigraphic 100 Recorder
Fa. Houston Instrument

Digitalmultimeter
DM 450
Fa. Sinclair

Galvanostatik

Bei dieser Arbeitsweise handelt es sich um eine stromkontrollierte Reaktionsführung, wobei das Potential der AE - gemessen gegenüber einer hochohmigen RE - in Abhängigkeit von der Zeit bzw. vom Ladungsumsatz ($Q = I \cdot t$; $I = \text{const} \rightarrow Q \propto I$) aufgezeichnet wird.

Der Potentiostat arbeitet dann als Galvanostat ($I = \text{const.}$), wenn zwischen AE- und RE-Ausgang ein konstanter Widerstand R geschaltet wird, sodaß der Spannungsabfall an R ebenfalls konstant bleibt ($E_{\text{ist}} = E_{\text{soll}}$). Die Größe des Stroms wird durch die Sollspannung und R geregelt. Das an der AE der Zelle abfallende Potential - bei konstantem Zellstrom I - wird über einen Meßverstärker auf einem x/t -Schreiber registriert (Abb. 66).

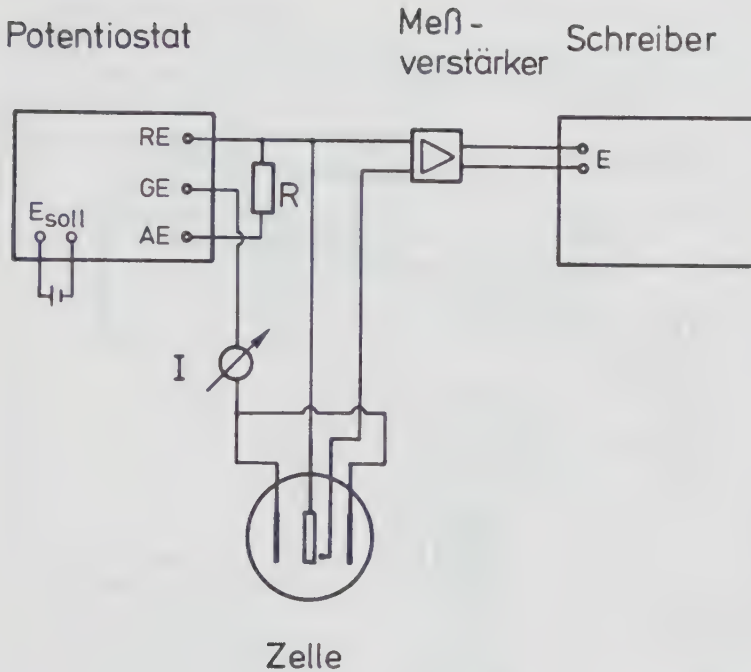


Abb.66 Blockscha der Meßanordnung für Galvanostatik

Geräte:

Potentiostat

Wenking Modell 70 TS1

Fa. Bank Elektronik

Potentiostat

Modell MP 75

Fa. Bank Elektronik

Gleichstrommeßverstärker

Typ 73 W , Nr. 29605

Fa. Knick

Digitalmultimeter

siehe Cyclovoltammetrie

X/t-Schreiber

CR 500 Recorder

Fa. JJ Instruments

X/t-Schreiber

Servogor S, Typ RE 541

Fa. BBC Metrawatt

X/t-Schreiber

Servogor 210

Fa. BBC Goerz

Gepulste Galvanostatik

Hierbei ist der Meßaufbau im Prinzip derselbe wie bei der Galvanostatik, jedoch wird die Sollspannung des Potentiostaten über einen externen Funktionsgenerator geregelt (Abb.67).

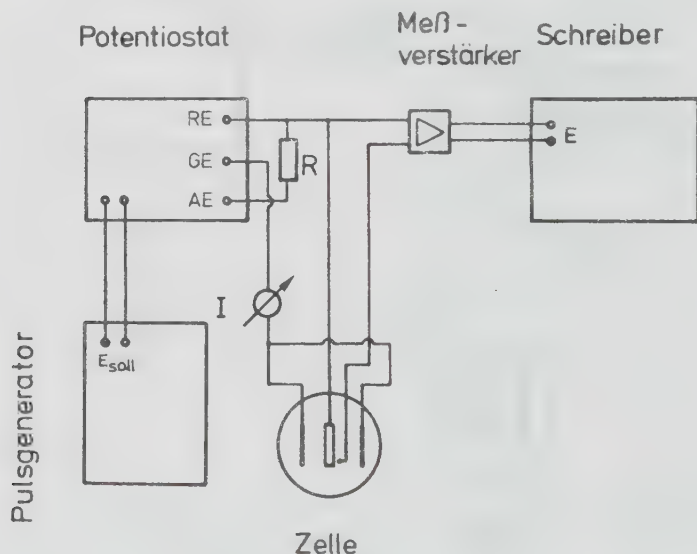


Abb.67 Blockschema der Meßanordnung für gepulste Galvanostatik

Bei Verwendung eines Spannungsrechtecks läßt sich z.B. der Spannungsabfall am Widerstand R so regeln, daß die Hälfte der Zeit $I=0$ und die andere Hälfte $I \neq 0$ ist. Registriert wird dann das Potential der AE alternierend unter Strom (E_i) und ohne Strom ($E_{i=0}$ = Ruhepotential). Auf diese Weise sind z.B. Aussagen über die Gleichgewichtslage der Reaktion zu jedem Zeitpunkt möglich.

Geräte:

Potentiostat

Wenking Modell 70 TS1

Fa. Bank Elektronik

Double Pulse Control Generator

Wenking Modell DPC 72

Fa. Bank Elektronik

X/t-Schreiber und Digitalmultimeter wie bei Galvanostatik

7.3 Weitere Meßmethoden

Leitfähigkeits-Messung

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit bzw. des elektrischen Widerstandes von GIV erfolgte an U-förmig kontaktierten Kohlenstoff-Einzelfasern von ca. 3cm Länge (2-Punkt-Methode). Mit der bereits früher beschriebenen Meßanordnung (51) ist eine quasi in situ Messung bei galvanostatischer Oxidation/Reduktion möglich (Abb.68).

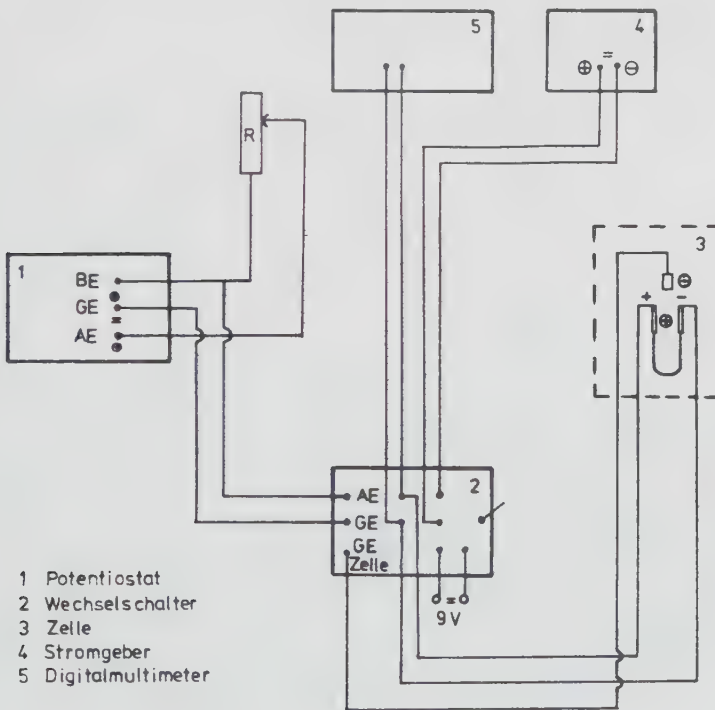


Abb.68 Blockschema der Versuchsanordnung für die Messung des elektrischen Widerstands von C-Fasern

Während der elektrochemischen Intercalation sinkt der Faserwiderstand von R_0 (Ausgangsfaser) auf einen Wert $R < R_0$ ab und für den Quotienten R_0/R gilt:

$$\frac{R_0}{R} = \frac{l_0/q_0 \cdot 1/\sigma_0}{l_0/q \cdot 1/\sigma} = \frac{q}{q_0} \cdot \frac{\sigma}{\sigma_0} \quad [33]$$

l_0 = Faserlänge

q_0 = Faserquerschnitt vor Intercalation

q = Faserquerschnitt nach Intercalation

Am Ende der Reaktion (Intercalation bis 1.Stufe) ist $q = \text{const.}$ und $R = R_{\min}$ bzw. $\sigma = \sigma_{\max}$, sodaß gilt:

$$\frac{R_0}{R_{\min}} = \left(\frac{R_0}{R} \right)_{\max} = \text{const.} \cdot \frac{\sigma_{\max}}{\sigma_0} \quad [34]$$

$$\text{bzw.} \quad \left(\frac{R_0}{R} \right)_{\max} \sim \frac{\sigma_{\max}}{\sigma_0} \quad [35]$$

Der Quotient $(R_0/R)_{\max}$ ist somit ein Maß für die maximale Leitfähigkeitssteigerung.

Geräte:

Meßgeräte wie bei der Galvanostatik

zusätzlich

Präzisionsstromgeber

Modell J 40

Fa. Knick

Digitalmultimeter

Modell 5900

Fa. Dana Laboratories

Wechselschalter Intercalation-Widerstandsmessung

Eigenbau

Röntgen-Untersuchung

Die Probenpräparation erfolgte derart, daß die GIV nach Reaktionsende so schnell wie möglich unter Ar-Atmosphäre mitsamt des Elektronenableiters (Pt/Rh-Netz, Pt-Draht, Edelstahlnetz) und elektrolytfeucht auf einen speziellen Glasträger mit Vertiefung (entsprechend der Probendicke) aufgebracht und mit Makrofol N -Folie (Fa. Bayer) luftdicht verpackt wurde. Aufgrund der hohen Selbstzersetzungsrate der ternären (solvatisierten) GIV mußten die Diffraktometeraufnahmen in möglichst kurzer Zeit erfolgen, um einphasige Diffraktogramme zu erhalten.

Geräte:

Automatisiertes Zweikreisdiffraktometer D 500

Basic-Rechner

Cu K_{α} -Strahlung; Ni-Filter

Graphitmonochromator

Fa. Siemens

In situ Messung Röntgen-CV und Röntgen-Galvanostatik

Für die in situ Messung in H_2SO_4 conc. wurde eine spezielle 2-Elektrodenzelle aus Teflon, die zugleich die Probenhalterung für das Diffraktometer war, eingesetzt (Abb.69).

Als Graphitmaterial wurden selbstpräparierte, ultradünne (ca. $10\mu m$ dick) HOPG-Kristalle verwendet. Die Kontaktierung erfolgte mit einer gewundenen Pt-Draht-Klammer oder mit Pt/Rh-Netz. Als GE und RE zugleich wurde im Falle von H_2SO_4 Pb-Folie verwendet, sonst ein Pt-Netz. Als Separator zwischen GE und AE diente ein dünnes Glasfasergewebe.



Abb.69 2-Elektroden-Zelle für die in situ Messung am Zweikreisdiffraktometer

Die gesamte Zelle wurde unter Ar wiederum mit Makrofol N - Folie luftdicht verpackt. Um die Absorption des Röntgenstrahls im H_2SO_4 -Elektrolyten klein zu halten, wurde die H_2SO_4 -Menge oberhalb der HOPG-Probe möglichst gering gehalten.

Um während des CV's bzw. der Galvanostatik möglichst viele Diffraktogramme aufnehmen zu können, wurden nur die Winkelbereiche $2\theta = 20^\circ$ - 30° und 50° - 60° (in denen die beiden jeweils intensivsten 001-Reflexe der GIV liegen) aufgenommen, auf "floppy disks" gespeichert und später vom Rechner ausgewertet. Auf diese Weise wurden während eines CV-Halbzyklus (=oxidative Intercalation) ca. 200 Diffraktogramme aufgenommen und für die Abb. 22 u. 28 / Kapitel 4 aufgearbeitet.

Experimentell ergab eine Abweichung der HOPG-Oberfläche von ± 0.1 mm vom planen Abschluß mit dem Probenhalter einen Fehler im d-Wert des intensivsten 001-Reflexes von ± 0.7 pm.

In situ Messung Dilatometrie-CV und Dilatometrie-Galvanostatik

Den Aufbau des hochauflösenden (~ 25 nm) Dilatometers für die kontinuierliche Messung der Schichtdicke eines Wirtsgitter-Kristalls (HOPG und TaS_2) während der elektrochemischen Intercalation zeigt Abb.70.

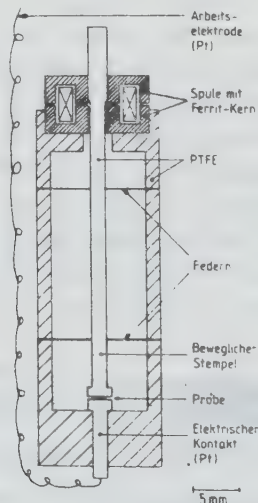


Abb.70 Dilatometer für elektrochemische in situ Messungen

Der dünne HOPG- bzw. TaS_2 -Kristall (typische Größe $1.5 \times 1.5 \times 0.04 \text{ mm}^3$) wird so zwischen den planen Kontakten gelegt, daß die kristallographische c-Richtung parallel zum beweglichen Stempel (Abb.70) verläuft. Durch die Längenausdehnung des Kristalls in c-Richtung während der Intercalation wird über den beweglichen Stempel der Ferritkern einer Spule verschoben. Da diese Teil eines Schwingkreises ist, kann dessen Resonanzfrequenz zur Eichung in Längeneinheiten herangezogen werden (128). Der Druck des Stempels auf den Kristall wurde durch die Feder so eingestellt, daß er möglichst gering war ($< 0.25 \text{ b}$). Das Material des Stempels, sowie der Dilatometerhülse und der metallischen Ableiterplatte wurde dem jeweiligen Elektrolytssystem angepaßt, z.B. für H_2SO_4 conc.: Teflon für den Stempel und dem Mantel, Pt für den Ableiterkontakt.

Für die in situ Messung Elektrochemie-Dilatometrie wurde das gesamte Dilatometer als AE in eine speziell dafür angefertigte 3-Elektroden-Zelle (Doppel-H-Typ) eingesetzt. Typische Intercalationszeiten waren 2-3 Stunden, wobei μA -Ströme flossen.

8. Literaturverzeichnis

- (1) S.A. Solin in: Advances in Chemical Physics, Vol. XLIX, Hrsg. I. Prigogine u. S.A. Rice, John Wiley & Sons, New York, 1982
- (2) A. Weiss, Angew. Chem. 75, 755 (1963)
- (3) M.S. Whittingham in: Materials Science and Technology Series, Hrsg. A.S. Nowick u. G.G. Libowitz, Vol. "Inter-calation Chemistry", Hrsg. M.S. Whittingham u. A.J. Jacobson, Academic Press, New York, 1982
- (4) Hollemann-Wiberg: "Lehrbuch der Anorg. Chemie", 81.-90. Auflage, S.890, Walter de Gruyter, Berlin, 1976
- (5) N. Bartlett, B.W. McQuillan, in: ibid. (3)
- (6) G. Hennig, J. Chem Phys 20, 1443 (1952)
- (7) H. Selig, W.A. Sunder, M.J. Vasile, F.A. Stevie, P.K. Gallagher, L.B. Ebert, J. Fluorine Chem. 12, 397 (1978)
- (8) H. Selig, P.K. Gallagher, L.B. Ebert, Inorg. Nucl Chem. Lett. 13, 427 (1977)
- (9) a W. Rüdorff, U. Hofmann, Z. anorg. allg. Chem. 238, 1 (1938)
b. A. Schleede, M. Wellmann, Z. Phys. Chem. B 18, 1 (1932)
- (10) a N. Daumas, A. Hérolde, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, Sér. C, 268, 373 (1969)
b N. Daumas, A. Hérolde, Bull. Soc. Chim France 5, 1598 (1971)
- (11) G R Hennig in: Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 1, Interscience Publishers, New York, 1959
- (12) W. Rüdorff in: Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Vol. 1, Hrsg. H J. Emeléus u. A.G. Sharpe, Academic Press, New York, 1959
- (13) R.C. Croft, Q Rev. Chem. Soc. 14, (1960)

- (14) A.R. Ubbelohde, F.A. Lewis in: Graphite and its Crystal Compounds, Oxford University Press (Clarendon), Oxford, 1960
- (15) A. Hérold, R. Setton, N. Platzter in: Les Carbonnes, Tome 2, Hrsg. A. Pacault, Masson & Cie., Paris, 1965
- (16) J.G. Hooley in: Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures, Vol. 1, Hrsg. R.M.A. Lieth, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht-Holland, 1977
- (17) L.B. Ebert in: Annual Review of Material Science, Vol. 6, Annual Reviews Inc., Palo Alto, 1976
- (18) H. Selig, L.B. Ebert in: Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Vol. 23, Academic Press, New York, 1980
- (19) M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus in: Advances in Physics, Hrsg. D.H. Martin, Taylor & Francis Ltd., London, 1981
- (20) W. Rüdorff, E. Stumpp, W. Spriessler, F.W. Siecke, Angew. Chem. 75, 130 (1963)
- (21) Yu.N. Novikov, M.E. Vol'pin, Russian Chem. Rev. 40, 733 (1971)
- (22) M.A.M. Boersma, Cat. Rev.-Sci. Eng. 10, 243 (1974)
- (23) W.-Y. Wen, Cat. Rev.-Sci. Eng. 22, 1 (1980)
- (24) a. H.B. Kagan, Pure & Appl. Chem. 46, 177 (1976)
b. H.B. Kagan, Chem. Tech. 1976, 510
- (25) A. Hérold in: Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures, Vol. 6, Hrsg. F. Lévy, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht-Holland, 1979
- (26) A.R. Ubbelohde, Carbon 14, 1 (1976)
- (27) a. J.E. Fischer in: *ibid.* (25)
b. J.E. Fischer, T.E. Thompson, Physics Today 1978, 36
- (28) P. Pflüger, H.-J. Güntherodt in: Festkörperprobleme, Bd. 21, Hrsg. J. Treusch, Vieweg, Braunschweig, 1981
- (29) a. Synth. Met. 4, 177-267 (1982)
b. *ibid.*, 269-382 (1982)

- (30) Proceedings, Franco-American Conference on Intercalation Compounds of Graphite, La Napoule 1977, Hrsg. F.L. Vogel und A. Hérol, Elsevier Sequoia, 1977
ebenfalls veröffentlicht in: Mat. Sci. Eng. 31, 1-355 (1977)
- (31) Proceedings Second International Conference on Intercalation Compounds of Graphite, Provincetown/USA 1980, ebenfalls veröffentlicht in: Synth. Met. 2, 1-372 (1980) und Synth. Met. 3, 1-302 (1981)
- (32) a. F.L. Vogel, Bull. Amer. Phys. Soc. 21, 262 (1976)
b. Der Spiegel 30. Jahrg., Nr. 17, 182, (1976)
- (33) K. Fredenhagen, G. Cadenbach, Z. anorg. allg. Chem. 158, 249 (1926)
- (34) E. Cartier, F. Heinrich, P. Pfluger, H.-J. Güntherodt, Solid State Comm. 38, 985 (1981)
- (35) W. Rüdorff, E. Schulze, Angew. Chem. 66, 305 (1954)
- (36) W. Rüdorff, Chimia 19, 489 (1965)
- (37) a. D. Ginderow, R. Setton, C.R. Acad. Sci., Sér. C, 266, 1515 (1968)
b. D. Ginderow, R. Setton, Carbon 6, 81 (1968)
- (38) a. C. Stein, J. Poulenard, L. Bonnetain, J. Golé
C.R. Acad. Sci. Paris 260, 4503 (1965)
b. C. Stein, C.R. Acad. Sci. Paris, 261, 1294 (1965)
c. C. Stein, L. Bonnetain, J. Golé, Bull. Soc. Chim. France 1966, 3166
- (39) M. Nominé, L. Bonnetain, J. Chim. Phys. 66, 1731 (1969)
- (40) Co-Minh-Duc, J. Golé, J. Chim. Phys. 69, 986 (1972)
- (41) H.-F. Klein, J. Groß, J.O. Besenhard, Angew. Chem. 92, 476 (1980)
- (42) G. Merle, I. Rashkov, C. Mai, J. Golé, Mater. Sci. Eng. 31, 39 (1977)
- (43) L. Bonnetain, P. Touzain, A. Hamwi, ibid. 31, 45 (1977)

- (44) F. Beguin, R. Setton, A. Hamwi, P. Touzain *ibid.* 40, 167 (1979)
- (45) F. Beguin, R. Setton, J.C.S. Chem. Comm. 1976, 611
- (46) F. Beguin, R. Setton, Carbon 13, 293 (1975)
- (47) M. Dzurus, G.R. Hennig, J. Chem. Phys. 27, 275 (1957)
- (48) Gmelin's Handbuch d. anorg Chemie, Bd. 14-B3, S.93, Verlag Chemie, Weinheim, 1968
- (49) J.O. Besenhard, H.P. Fritz, J. Electroanal Chem. 53, 329 (1974)
- (50) J.O. Besenhard, Carbon 14, 111 (1976)
- (51) H. Möhwald, Diplomarbeit, Univ. München, 1978
- (52) J.O. Besenhard, Habilitationsschrift, Techn. Universität München, 1978
- (53) J.O. Besenhard, H. Möhwald, J.J. Nickl, Carbon 18, 399 (1980)
- (54) J.O. Besenhard, H. Meyer, R. Schöllhorn, Z. Naturforsch. 31b, 907 (1976)
- (55) H. Meyer, A. Weiss, J.O. Besenhard, Mater. Res. Bull 13, 913 (1978)
- (56) W. Rüdorff, E. Schultze, Z. anorg. Allg. Chem. 277, 156 (1954)
- (57) G.S. Parry, D.E. Nixon, Nature 216, 909 (1967)
- (58) Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, Hrsg. L.E. Sutton, The Chemical Society, London, 1958
- (59) L. Pauling: "The Nature of the Chemical Bond", Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960
- (60) A.S. Fialkov, T.N. Zhuikova, T.K. Kaz'mina, N.A. Savost'yanova, Yu. N. Novikov, Inorg. Materials (Russ) 14, 1432 (1978)

- (61) a. W.C. Forsman, H.E. Mertwoy, Synth. Met. 2, 171 (1980)
b. W.C. Forsman, H.E. Mertwoy, Carbon 20, 255 (1982)
- (62) a. D. Billaud, A. Pron, F.L. Vogel, Synth. Met. 2, 177 (1980)
b. D. Billaud, A. Pron, F.L. Vogel, A. Hérold, Mat. Res. Bull. 15, 1627 (1980)
- (63) J.O. Besenhard, Dissertation, Technische Universität München, 1973
- (64) a. J.O. Besenhard, H.P. Fritz, Z. Naturforsch. 26b, 1225 (1971)
b. J.O. Besenhard, H.P. Fritz, ibid. 27b, 1294 (1972)
- (65) J.O. Besenhard, H. Möhwald, J.J. Nickl, Synth. Met. 3, 187 (1981)
- (66) J.O. Besenhard, H.P. Fritz, H. Möhwald, J.J. Nickl, Konf.-Bd. d. 3.Int. Kohlenstofftag., Baden-Baden 1980, S.147
- (67) D. Billaud, A. Métrot, P. Willmann, A. Hérold, ibid. (66) S.140
- (68) D. Billaud, P.J. Flanders, A. Pron, J.E. Fischer, Mater. Sci. Eng. 54, 31 (1982)
- (69) A. Jobert, Ph. Touzain, L. Bonnetain, Carbon 19, 193 (1981)
- (70) a. E.R. Falardeau, G.M.T. Foley, C. Zeller, F.L. Vogel, J.C.S. Chem. Comm 1977, 389
b. G.M.T. Foley, C. Zeller, E.R. Falardeau, F.L. Vogel, Solid State Comm. 24, 371 (1977)
c. F.L. Vogel, G.M.T. Foley, C. Zeller, E.R. Falardeau, J. Gan, Mat Sci. Eng. 31, 261 (1977)
- (71) L.R. Hanlon, E.R. Falardeau, J.E. Fischer, Solid State Comm. 24, 377 (1977)
- (72) B.R. Weinberger, J. Kaufer, A.J. Heeger, E.R. Falardeau, J.E. Fischer, ibid. 27, 163 (1978)
- (73) P.C. Eklund, E.R. Falardeau, J.E. Fischer, ibid 32, 631 (1979)

- (74) C. Zeller, L.A. Pendry, F.L. Vogel, J. Mater. Sci. 14, 2241 (1979)
- (75) H.A. Resing, M.J. Moran, G.R. Miller, J. Chem. Phys. 76, 1706 (1982)
- (76) L.B. Ebert, H. Selig, Mater. Sci. Eng. 31, 177 (1977)
- (77) J.E. Fischer, J.C.S. Chem. Comm. 1978, 544
- (78) N. Bartlett, B. McQuillan, A.S. Robertson, Mat. Res. Bull. 13, 1259 (1978)
- (79) H. Teramae, K. Tanaka, T. Yamabe, J. Solid State Comm. 44, 431 (1982)
- (80) N. Bartlett, E.M. McCarron, B.W. McQuillan, Synth. Met. 1, 221 (1979/80)
- (81) E.R. Falardeau, L.R. Hanlon, T.E. Thompson, Inorg. Chem 17, 301 (1978)
- (82) L. Streifinger, H.P. Boehm, R. Schlögl, R. Pentenrieder, Carbon 17, 195 (1979)
- (83) M.J. Bottomley, G.S. Parry, A.R. Ubbelohde, D.A. Young, J. Chem. Soc. 1963, 5674
- (84) J.O. Besenhard, H.P. Fritz, Z. anorg. allg. Chem. 416, 106 (1975)
- (85) L.V. Interrante, R.S. Markiewicz, D.W. McKee, Synth. Met. 1, 287 (1979/80)
- (86) S.C. Singhal, A. Kernick, Synth. Met. 3, 247 (1981)
- (87) T.E. Thompson, E.M. McCarron, N. Bartlett, *ibid*, 255
- (88) M.J. Moran, J.W. Milliken, C. Zeller, R.A. Grayeski, J.E. Fischer, *ibid.*, 269
- (89) J.O. Besenhard, H.P. Fritz, H. Möhwald, J.J. Nickl, Z. Naturforsch. 33b, 737 (1978)
- (90) N. Watanabe, M. Endo, K. Ueno, Solid State Ionics 1, 501 (1980)

- (91) N. Watanabe, K. Morigaki, *Denki Kagaku* 47, 177 (1979)
- (92) H.F. Hunger, O.J. Heymach, *J. Electrochem. Soc.* 120, 1161 (1973)
- (93) N. Watanabe, M. Fukuda, U.S. Patent 3, 536, 532 (27. Okt. 1970)
- (94) M. Fukuda, T. Iijima, 12th Symposium on Batteries, Japan, 1971
- (95) E.M. McCarron, N. Bartlett, *J.C.S. Chem. Comm.* 1980, 404
- (96) M.J. Moran, J.E. Fischer, W. Salaneck, *J. Chem. Phys.* 73, 629 (180)
- (97) R. Pentenrieder, H.P. Boehm, *Rev. Chem. Min.* 19, 371 (1982)
- (98) N. Watanabe, K. Morigaki, *Denki Kagaku* 47, 173 (1979)
- (99) N. Watanabe, *Solid State Ionics* 1, 87 (1980)
- (100) L. Chun-Hsu, H. Selig, M. Rabinovitz, I. Agranat, S. Sarig, *Inorg. Nucl. Chem. Lett* 11, 601 (1975)
- (101) V. Münch, H. Selig, *Synth. Met.* 1, 407 (1979/80)
- (102) F. Okino, N. Bartlett, *J. Fluorine Chem.* 21, 25 (1982)
- (103) R.S. Markiewicz, H.R. Hart Jr., L.V. Interrante, J.S. Kasper, *Solid State Comm.* 35, 513, (1980)
- (104) B.R. Weinberger, J. Karter, A.J. Heeger, J.E. Fischer, M. Moran, N.A.W. Holzwarth, *Phys. Rev. Lett.* 41, 1417 (1978)
- (105) L.B. Ebert, J.C. Scanton, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 19, 103 (1980)
- (106) L. Facchini, J. Bouat, H. Sfihi, A.P. Legrand, G. Furdin, J. Mèlin, R. Vangelisti, *Synth. Met.* 5, 11 (1982)
- (107) J. Blinowski, N.H. Hau, C. Rigaux, J.P. Vieren, R. Le Toullec, G. Furdin, A. Hérolde, J. Mèlin, *J. Physique (Paris)*, 41, 47 (1980)

- (74) C. Zeller, L.A. Pendrys, F.L. Vogel, J. Mater. Sci. 14, 2241 (1979)
- (75) H.A. Resing, M.J. Moran, G.R. Miller, J. Chem. Phys. 76, 1706 (1982)
- (76) L.B. Ebert, H. Selig, Mater. Sci. Eng. 31, 177 (1977)
- (77) J.E. Fischer, J.C.S. Chem. Comm. 1978, 544
- (78) N. Bartlett, B. McQuillan, A.S. Robertson, Mat. Res. Bull. 13, 1259 (1978)
- (79) H. Teramae, K. Tanaka, T. Yamabe, J. Solid State Comm. 44, 431 (1982)
- (80) N. Bartlett, E.M. McCarron, B.W. McQuillan, Synth. Met. 1, 221 (1979/80)
- (81) E.R. Falardeau, L.R. Hanlon, T.E. Thompson, Inorg. Chem 17, 301 (1978)
- (82) L. Streifinger, H.P. Boehm, R. Schlögl, R. Pentenrieder, Carbon 17, 195 (1979)
- (83) M.J. Bottomley, G.S. Parry, A.R. Ubbelohde, D.A. Young, J. Chem. Soc. 1963, 5674
- (84) J.O. Besenhard, H.P. Fritz, Z. anorg. allg. Chem. 416, 106 (1975)
- (85) L.V. Interrante, R.S. Markiewicz, D.W. McKee, Synth. Met. 1, 287 (1979/80)
- (86) S.C. Singhal, A. Kernick, Synth. Met. 3, 247 (1981)
- (87) T.E. Thompson, E.M. McCarron, N. Bartlett, *ibid*, 255
- (88) M.J. Moran, J.W. Milliken, C. Zeller, R.A. Grayeski, J.E. Fischer, *ibid.*, 269
- (89) J.O. Besenhard, H.P. Fritz, H. Möhwal, J.J. Nickl, Z. Naturforsch. 33b, 737 (1978)
- (90) N. Watanabe, M. Endo, K. Ueno, Solid State Ionics 1, 501 (1980)

- (91) N. Watanabe, K. Morigaki, *Denki Kagaku* 47, 177 (1979)
- (92) H.F. Hunger, O.J. Heymach, *J. Electrochem. Soc.* 120, 1161 (1973)
- (93) N. Watanabe, M. Fukuda, U.S. Patent 3, 536, 532 (27. Okt. 1970)
- (94) M. Fukuda, T. Iijima, 12th Symposium on Batteries, Japan, 1971
- (95) E.M. McCarron, N. Bartlett, *J.C.S. Chem. Comm.* 1980, 404
- (96) M.J. Moran, J.E. Fischer, W. Salaneck, *J. Chem Phys.* 73, 629 (180)
- (97) R. Pentenrieder, H.P. Boehm, *Rev Chem. Min.* 19, 371 (1982)
- (98) N. Watanabe, K. Morigaki, *Denki Kagaku* 47, 173 (1979)
- (99) N. Watanabe, *Solid State Ionics* 1, 87 (1980)
- (100) L. Chun-Hsu, H. Selig, M. Rabinovitz, I. Agranat, S. Sarig, *Inorg. Nucl Chem. Lett* 11, 601 (1975)
- (101) V. Münch, H. Selig, *Synth Met.* 1, 407 (1979/80)
- (102) F. Okino, N. Bartlett, *J. Fluorine Chem.* 21, 25 (1982)
- (103) R.S. Markiewicz, H.R. Hart Jr., L.V. Interrante, J.S. Kasper, *Solid State Comm.* 35, 513, (1980)
- (104) B.R. Weinberger, J. Karter, A.J. Heeger, J.E. Fischer, M. Moran, N.A.W. Holzwarth, *Phys. Rev. Lett.* 41, 1417 (1978)
- (105) L.B. Ebert, J.C. Scanton, *Ind Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 19, 103 (1980)
- (106) L. Facchini, J. Bouat, H. Sfihi, A.P. Legrand, G. Furdin, J. Mèlin, R. Vangelisti, *Synth Met.* 5, 11 (1982)
- (107) J. Blinowski, N.H. Hau, C. Rigaux, J.P. Vieren, R. Le Toullec, G. Furdin, A. Hérolde, J. Mèlin, *J. Physique (Paris)*, 41, 47 (1980)

- (108) J. Milliken, J.E. Fischer, M.J. Moran, R. De Marco, Extended Abstracts, 15th Bienn. Conf. on Carbon Philadelphia/USA, 1981, S.104
- (109) E.M. McCarron, Y.J. Frannec, N. Bartlett, J.C.S. Chem Comm. 1980, 890
- (110) C. Schafhaeuti, J. prakt. Chem 21, 129 (1840)
- (111) C. Schafhaeuti, ibid. 76, 257 (1859)
- (112) B.-C. Brodie, Ann. Chem. Phys. 45, 351 (1885)
- (113) a. U. Hofmann, A. Frenzel, Ztschr Elektrochem. 37, 613 (1931)
b. A. Frenzel, U. Hofmann, ibid. 40, 511 (1934)
- (114) a. H. Thiele, Z. anorg. allg. Chem. 206, 407 (1932)
b. H. Thiele, Z. Elektrochem. 40, 26 (1934)
- (115) W. Rüdorff, Z. phys. Chem. (Leipzig) 845, 42 (1938)
- (116) M.J. Bottomley, G.S. Parry, A.R. Ubbelohde, D.A. Young, J. Chem. Soc. 1963, 5674
- (117) S. Aronson, C. Frishberg, G. Frankl, Carbon 9, 715 (1971)
- (118) D. Horn, H.P. Boehm, Z. anorg. Chem 456, 117 (1979)
- (119) A. Métrot, J.E. Fischer, Synth. Met. 3, 199 (1981)
- (120) R. Fujii, Report Gov. Ind. Res. Inst., Osaka, Japan, Nr.353 (1972)
- (121) S. Aronson, S. Lemont, J. Weiner, Inorg. Chem 10, 1296, (1971)
- (122) D. Horn, H.P. Boehm, Mat. Sci. Eng 31, 87 (1977)
- (123) a. E. McRae, A. Métrot, P. Willmann, A. Hérolde, Physica 99B, 541 (1980)
b. A. Métrot, P. Willmann, A. Hérolde, Carbon 19, 119 (1981)
- (124) E.M. McCarron, N. Bartlett, J.C.S. Chem. Comm. 1980, 404
- (125) R. Vasse, G. Furdin, J. Melin, Rev. Chim. Min. 18, 312 (1981)

- (126) B. Francois, N. Mermilliod, L. Zuppioli, Synth. Met. 4, 131 (1981)
- (127) a. A. Métrot, P. Willmann, E. McRae, A. Hérold, Carbon 17, 182 (1979)
b. A. Métrot, P. Willmann, A. Hérold, Mat. Sci. Eng. 31, 83 (1979)
- (128) W. Biberacher, A. Lerf, J.O. Besenhard, H. Möhwald, T. Butz, Mat. Res. Bull. 17, 1385 (1982)
- (129) C. Riekel, H.G. Reznik, R. Schöllhorn, J. Solid State Chem. 34, 253 (1980)
- (130) W. Biberacher, J. O. Besenhard, T. Butz, A. Hübler, A. Lerf, H. Möhwald, in Vorbereitung
- (131) R.J. Gillespie, E.A. Robinson, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1, 385 (1959)
- (132) B. Iskander, P. Vast, J. Raman Spectr. 11, 247 (1981)
- (133) J.B. Headridge: "Electrochemical Techniques for Inorganic Chemists", S.107, Academic Press, London u. New York, 1969
- (134) a. B.K. Brown, Trans. Am. Electrochem. Soc. 53, 113 (1928)
b. B.K. Brown, O.W. Storey, ibid., 129 (1928)
- (135) R. Fujii, K. Matsuo, Tanso 73, 44 (1973)
- (136) H.P. Boehm, M. Eckel, W. Scholz, Z. anorg. allg. Chem. 353, 236 (1967)
- (137) B. C. Brodie, Liebigs Ann. Chem. 114, 6 (1860)
- (138) L. Staudenmaier, Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 1481 (1898)
- (139) W.S. Hummers, R.E. Offeman, J. Am. Chem. Soc. 80, 1339 (1958)
- (140) A. Clauss, R. Plass, H.P. Boehm, U. Hofmann, Z. anorg. allg. Chem. 291, 205 (1957)
- (141) W. Schulz, H. P. Boehm, Z. anorg. allg. Chem. 369, 367 (1964)

- (142) W.R. Salaneck, C.F. Brucker, J.E. Fischer, A. Métrot, Phys. Rev. B. 24, 5037 (1981)
- (143) J.E. Fischer, A. Métrot, P.J. Flanders, W.R. Salaneck, C.F. Brucker, Phys. Rev. B. 23, 5576 (1981)
- (144) H. Fuzellier, A. Métrot, B. Bouyad, A. Hérold, Extended Abstracts, 15th Biennial Conf. on Carbon, S.391, Philadelphia (1981)
- (145) a. F. Beck, H. Junge, H. Krohn, 12th Int. Power Sources Symp., Brighton, 1980
ebenfalls erschienen in:
Powers Sources, Vol.8 , Hrsg. J. Thompson, Academic Press, London, 1981
b. F. Beck, H. Krohn, Konf.-Bd. d. Int. Soc. Electrochem., 32nd Meeting, Dubrovnik, 1981
c. F. Beck, H. Junge, H. Krohn, Electrochim Acta 26, 799 (1981)
- (146) F. Beck, H. Krohn, W. Kaiser, J. Appl. Electrochem 12, 505 (1982)
- (147) H. Krohn, F. Beck, H. Junge, Ber. Bunsenges Phys. Chem 86, 704 (1982)
- (148) F. Beck, W. Kaiser, H. Krohn, Angew. Chem. 94, 84 (1982)
- (149) T. A. Edison, U. S. Pat. 223 898 (1880)
- (150) A. Budzinski, Chem. Ind. 33, 269 (1981)
- (151) O. Vohler, P.L. Reiser, R. Martina, D. Overhoff, Angew. Chem. 82, 401 (1970)
- (152) E. Fitzer, A.K. Fiedler, D.J. Müller, Chem -Ing -Techn. 43, 923 (1971)
- (153) E. Fitzer, Angew. Chem. 92, 375 (1980)
- (154) F. Fourné, Chemiefasern/Textilindustrie 1982, 433
- (155) H. Böder, D. Gölden, P. Rose, H. Würmseher, Z. Werkstofftechn. 11, 275 (1980)

- (156) a. A. Fourdeux, CHérinckx, R. Perret, W. Ruland, Compt. Rend. Sér. C 269, 1597 (1969)
b. R. Perret, W. Ruland, J. Appl. Cryst 3, 525 (1970)
c. A. Fordeux, R. Perret, W. Ruland, Proc. 1st Int. Conf. Carbon Fibers, London (1971), Paper No.9, Plastic Institute (1971)
- (157) a. D. Crawford, D.J. Johnson, J. Microsc. 94, 51 (1971)
b. D. Crawford, Doktorarbeit, Univ. Leeds (1972)
- (158) A. Shindo, Report Gov. Ind. Res. Inst., Osaka, Japan, No. 317 (1961)
- (159) R.J. Diefendorf, B.C. Butler, 9th Biennial Conf. Carbon, Boston 1969, Paper SS 225
- (160) S.C. Bennett, D.J. Johnson, Carbon 17, 25 (1979)
- (161) W. Ruland, Apple Polymer Symp. 9, 293 (1969)
- (162) L. Fischer, W. Ruland, Colloid Polymer Sci. 258, 917 (1980)
- (163) R.J. Diefendorf, E. Fitzer, M. Heym, Chem.-Ing.-Techn. 48, 765 (1976)
- (164) A.R. Ubbelohde in: Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures, Vol. 6, Intercalated Layered Materials, Hrsg. F.A. Lévi, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht-Holland, 1979
- (165) J.G. Hooley, Chem. Phys. Carbon 5, 321 (1969)
- (166) J.G. Hooley, Carbon 18, 83 (1980)
- (167) A.R. Ubbelohde, Nature 223, 495 (1969)
- (168) A.R. Ubbelohde, J. chim. Phys., Spezial-Bd, 64 (1969)
- (169) A.R. Ubbelohde, Carbon 7, 523 (1969)
- (170) A.R. Ubbelohde, Carbon 10, 20 (1972)
- (171) J.O. Besenhard, H. Möhwald, J.J. Nickl, Rev. Chim. 19, 588 (1982)
- (172) R. Fujii, Denki Kagaku 44, 481 (1976)

- (173) C. Hérinckx, R. Perret, W. Ruland, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 46, 400 (1969)
- (174) H.A. Goldberg, I.L. Kalnin, Synth. Met. 3, 177 (1981)
- (175) P. Kwizera, A. Erbil, M.S. Dresselhaus, Carbon 19, 144 (1981)
- (176) P.R. Wallace, Phys. Rev. 71, 622 (1947)
- (177) A.R. Ubbelohde, Nature 210, 404 (1966)
- (178) L.C.F. Blackman, J.F. Mathews, A.R. Ubbelohde, Proc. Roy. Soc. A 258, 329 (1960)
- (179) R.E. Franklin, Acta Cryst. 4, 253 (1951)
- (180) H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, J.C.S. Chem. Comm. 1977, 578
- (181) C.K. Chiang, C.R. Fincher Jr., Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid, Phys. Rev. Lett. 39, 1098 (1977)
- (182) T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 12, 11 (1974)
- (183) a. C.K. Chiang, M.A. Druy, S.C. Gau, A.J. Heeger, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, Y.W. Park, H. Shirakawa, J. Am. Chem. Soc. 100, 1013 (1978)
b. M.M. Maricq, J.S. Waugh, A.G. MacDiarmid, H. Shirakawa, A.J. Heeger, ibid. 100, 7729 (1978)
c. C.K. Chiang, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, J. Chem. Phys. 69, 5098 (1978)
d. C.R. Fincher Jr., D.L. Peebles, A.J. Heeger, M.A. Druy, Y. Matsumura, A.G. MacDiarmid, H. Shirakawa, S. Ikeda, Solid State Comm. 27, 489 (1978)
- (184) a. R.H. Baughman, S.L. Hsu, G.P. Pez, A.J. Signorelli, J. Chem. Phys. 68, 5405 (1978)
b. S.L. Hsu, A.J. Signorelli, G.P. Pez, R.H. Baughman, ibid. 69, 106 (1978)
- (185) L.R. Anderson, G.P. Pez, S.L. Hsu, J.C.S. Chem. Comm. 1978, 1066

- (186) K. Seeger, W.D. Gill, T.C. Clarke, G.B. Street, Solid State Comm. 28, 873 (1978)
- (187) a. I.B. Goldberg, H.R. Crowe, P.R. Newman, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid, J. Chem. Phys. 70, 1132 (1979)
b. C.R. Fincher Jr., M. Ozaki, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid, Phys. Rev. B 19, 4140 (1979)
c. C.K. Chiang, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 407 (1979)
d. B.R. Weinberger, J. Kaufer, A.J. Heeger, A. Pron, A.G. MacDiarmid, Phys. Rev. B 20, 223 (1979)
- (188) J.C.W. Chien, Polymer News 6, 52 (1979)
- (189) F.E. Karasz, J.C.W. Chien, R. Galkiewicz, G.E. Wnek, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid, Nature 282, 286 (1979)
- (190) T.C. Clarke, R.H. Geis, W.D. Gill, P.M. Grant, J.W. Macklin, H. Morawitz, J.F. Rabolt, D. Sayers, G.B. Street, J.C.S. Chem. Comm. 1979, 332
- (191) a. S.C. Gau, J. Milliken, A. Pron, A.G. MacDiarmid, A.J. Heeger, J.C.S. Chem. Comm. 1979, 662
b. A.G. MacDiarmid, A.J. Heeger, Org. Coat. Plastic Chem. 41, 133 (1979)
- (192) P.J. Nigrey, A.G. MacDiarmid, A.J. Heeger, J.C.S. Chem. Comm. 1979, 594
- (193) A.F. Diaz, T.C. Clarke, J. Electroanal. Chem. 111, 115 (1980)
- (194) Y.W. Park, A.J. Heeger, M.A. Druy, A.G. MacDiarmid, J. Chem. Phys. 73, 946 (1980)
- (195) a. W.R. Salaneck, H.R. Thomas, R.W. Bigelow, C.B. Duke, E.W. Plummer, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid, J. Chem. Phys. 72, 3674 (1980)
b. H.R. Thomas, W.R. Salaneck, C.B. Duke, E.W. Plummer, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid, Polymer 21, 1238 (1980)
- (196) B.R. Weinberger, E. Ehrenfreund, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid, J. Chem. Phys. 72, 4729 (1980)

- (197) J.C. Chien, F.E. Karasz, G.E. Wnek, Nature 285, 390 (1980)
- (198) T. Tani, P.M. Grant, W.D. Gill, G.B. Street, T.C. Clarke, Solid State Comm. 33, 499 (1980)
- (199) S.P.S. Yen, R. Somoano, S.K Khanna, A. Rembaum, *ibid.* 36, 339 (1980)
- (200) a. M. Tanaka, A. Watanabe, J. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Jpn. 53, 645 (1980)
b. M. Tanaka, A. Watanabe, J. Tanaka, *ibid.*, 3430 (1980)
- (201) A. Watanabe, M. Tanaka, J. Tanaka, Chem. Lett. 1980, 575
- (202) S. Lefrant, E. Rzepka, P. Bernier, M. Rolland, M. Aldissi, Polymer 21, 1235 (1980)
- (203) V. Enkelman, W. Muller, G. Wegner, Synth. Met. 1, 185 (1979/80)
- (204) a. P.J. Nigrey, D. MacInnes Jr., D.P. Nairns, A.G. MacDiarmid, A.J. Heeger, J. Electrochem. Soc. 128, 1651 (1981)
b. D. MacInnes Jr., M.A. Druy, P.J. Nigrey, D.P. Nairns, A.G. MacDiarmid, A.J. Heeger, J.C.S. Chem. Comm. 1981, 317
- (205) A.G. MacDiarmid, A.J. Heeger, P.J. Nigrey, U.S. Pat. Appl. 129439 (1980) und Eur. Pat. Appl. EP 36118
- (206) Chem. Eng. News Jan. 26, 39 (1981)
- (207) *ibid.* Oct.12, 34 (1981)
- (208) Sci. Quest March, 28 (1981)
- (209) Batteries Today Autumn, 10 (1981)
- (210) Impulse 6, 112 (1981)
- (211) Proceedings, The International Conference of Low Dimensional Synthetic Metals, Helsingør/Dänemark 1980 ebenfalls veröffentlicht in: Chemica Scripta 17 (1-5) (1981)

- (212) Proceedings, International Conference on Physics of Intercalation Compounds, Trieste/Italien 1981
ebenfalls veröffentlicht in: Springer Series in Solid State Sciences, Vol. 38, Hrsg. L. Pietronero u. E. Tosatti, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1981
- (213) Proceedings, The International Conference on Low-Dimensional Conductors, Boulder/USA 1981
ebenfalls veröffentlicht in: Mol. Cryst. Liq. Cryst. 77 (1981); 79, 81, 83, 85, 86 (1982)
- (214) Proceedings, International Conference on Synthetic Conductors and Superconductors with Low Dimension, Les Arcs/Frankreich 1982
- (215) H. Block in: Advances in Polymer Science, Vol. 33, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1979
- (216) R.B. Seymour (Hrsg.): "Conductive Polymers", Plenum Press, New York and London, 1982
- (217) Mert, Pfister (Hrsg.): "Electronic Properties of Polymers", John Wiley & Sons, New York, 1982
- (218) H. Naarmann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 427 (1979)
- (219) G.B. Street, T.C. Clarke, IBM J. Res. Develop. 25, 51 (1981)
- (220) G. Wegner, Angew. Chem. 93, 352 (1981)
- (221) M.L. Khidekel, E.I. Zhilyaeva, Synth. Met. 4, 1 (1981)
- (222) R.B. Seymour, Polymer News 8, 41 (1982)
- (223) C.I. Simionescu, V. Percec, Prog. Polym. Sci. 8, 133 (1982)
- (224) G. Weddigen, Physik in unserer Zeit 14, 98 (1983)
- (225) S. Roth, K. Menke, Kunststoffe 73, 520 (1983)
- (226) W.K. Ford, C.B. Duke, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 93, 327 (1983)
- (227) L.B. Luttinger, J. Org. Chem. 27, 1591 (1962)

- (228) T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 13, 1943 (1975)
- (229) T. Yamabe, K. Tanaka, H. Teramae, K. Fukui, A. Imamura, H. Shirakawa, S. Ikeda, Solid State Comm. 29, 329 (1979)
- (230) A. Montaner, M. Galtier, C. Benoit, M. Aldissi, *ibid.* 39, 99 (1981)
- (231) T. Yamabe, K. Akagi, K. Ohzeki, K. Fukui, H. Shirakawa, J. Phys. Chem. Solids 43, 577 (1982)
- (232) L. Terlemezyan, M. Mihailov, Makromol. Chem. Rapid Commun. 3, 613 (1982)
- (233) T. Akaishi, K. Miyasaka, K. Ishikawa, H. Shirakawa, S. Ikeda, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 18, 745 (1980)
- (234) H. Haberkorn, H. Naarmann, K. Penzien, J. Schlag, P. Simak, Synth. Met. 5, 51 (1982)
- (235) P. Robin, J.P. Pouget, R. Comès, H.W. Gibson, A.J. Epstein, Phys. Rev. B 27, (1983)
- (236) L. Wuckel, J. Fröhner, H.-D. Bauer, M. Reibold, Plaste u. Kautschuk 29, 692 (1982)
- (237) A.J. Epstein, H. Rommelmann, R. Fernquist, H.W. Gibson, M.A. Druy, T. Woerner, Polymer 23, 1211 (1982)
- (238) M.A. Druy, C.H. Tsang, N. Brown, A.G. MacDiarmid, A.J. Heeger, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 18, 429 (1980)
- (239) T. Woerner, A.G. MacDiarmid, A.J. Heeger, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 20 (1982)
- (240) W.H. Meyer, Synth. Met. 4, 81 (1981)
- (241) a. G. Lieser, G. Wegner, W. Müller, V. Enkelmann, Makromol. Chem. Rapid Commun. 1, 621 (1980)
b. G. Lieser, G. Wegner, W. Müller, V. Enkelmann, W.H. Meyer, *ibid.*, 627 (1980)
- (242) K. Shimamura, F.E. Karasz, J.A. Hirsch, C.W. Chien, Makromol. Chem. Rapid Commun. 2, 473 (1981)
- (243) J.C.W. Chien, F.E. Karasz, K. Shimamura, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 20, 97 (1982)

- (244) C.R. Fincher Jr., C.E. Chen, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid, J.B. Hastings, Phys. Rev. Lett. 48, 100 (1982)
- (245) D. White, D.C. Bott, R.H. Weatherland, Polymer 24, 805 (1983)
- (246) K. Shimamura, F.E. Karasz, J.C.W. Chien, J.A. Hirsch, Makromol. Chem. Rapid Commun. 3, 269 (1982)
- (247) M. Monkenbusch, B.S. Morra, G. Wegner, ibid., 69 (1982)
- (248) C. Riekel, H.W. Hässlin, K. Menke, S. Roth, J. Chem. Phys. 77, 4254 (1982)
- (249) R.H. Baughman, N.S. Murthy, G.G. Müller, J. Chem. Phys. 79, 515 (1983)
- (250) R.H. Baughman, N.S. Murthy, L.W. Shacklette, ibid., 1065 (1983)
- (251) W.P. Su, J.R. Schrieffer, A.J. Heeger, Phys. Rev. Lett. 42, 1698 (1979)
- (252) M.J. Rice, Phys. Lett. A71, 152 (1979)
- (253) J.C.W. Chien, F.E. Karasz, G.E. Wnek, A.G. MacDiarmid, A.J. Heeger, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 18, 45 (1980)
- (254) G. Vancso, O. Egyed, S. Pekker, A. Jancsý, Polymer 23, 14 (1982)
- (255) B. Francois, M. Bernard, J.J. Andre, J. Chem. Phys. 75, 4142 (1981)
- (256) A. Bartl, J. Fröhner, Plaste u. Kautschuk 29, 668 (1982)
- (257) S. Roth, K. Menke, Die Naturwissenschaften 70, 550 (1983)
- (258) S. Kivelson, Phys. Rev. Lett. 46, 1344 (1981)
- (259) D. Davidov, S. Roth, W. Neumann, H. Sixl, Z. Phys. B -Cond. Matter 51, 145 (1983)
- (260) Y.W. Park, M.A. Druy, C.K. Chiang, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid, H. Shirakawa, S. Ikeda, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 17, 195 (1979)

- (261) H. Kiess, W. Meyer, D. Baeriswyl, G. Harbeke, J. Electron. Mat. 9, 763 (1980)
- (262) K. Kaneto, M.R. Maxfield, D.P. Nairns, A.G. MacDiarmid, A.J. Heeger, J.C.S. Faraday Trans. I 78, 3417 (1982)
- (263) T. Nagatomo, T. Homma, C. Yamamoto, K. Negishi, O. Omoto, Jpn. J. Appl. Phys. 22, L 275 (1983)
- (264) J.O. Besenhard, J. Heydecke, H.P. Fritz, Solid State Ionics 6, 215 (1982)
- (265) F. Beck: "Elektroorganische Chemie", Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1974
- (266) C.K. Chiang, Polymer 22, 1454 (1981)
- (267) M. Fouletier, P. Degott, M.B. Armand, Solid State Ionics 8, 165 (1983)
- (268) G. Brauer: "Handbuch der präparativen anorganischen Chemie", Bd.1, 3.Aufl., S.192, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1975
- (269) P. Delahay: "New Instrumental Methods in Electrochemistry", Interscience Publishers, New York, 1966
- (270) C.K. Mann, K.K. Barnes: "Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems", Marcel Dekker, New York, 1970
- (271) J.O'M. Bockris, A.K.N. Reddy: "Modern Electrochemistry", Vol.1 u.2, Plenum Press, New York, 1970
- (272) M.M. Baizer, H. Lund: "Organic Electrochemistry", 2.Aufl., Marcel Dekker, New York, 1983

Lebenslauf

Helmut M ö h w a l d

geb. am 01.10.1949 in Obergünzburg/Allgäu

- 1956-1963 Besuch der Volksschule Günzach/Allgäu
- 1963-1967 Besuch der Knabenrealschule in Kempten/Allgäu
(mathem.-naturw. Zweig)
- 1967 Mittlere Reife
Übertritt in das Allgäu-Gymnasium Kempten
(mathem.-naturw. Zweig)
- 1970 Abitur
- 1970-1971 Studium der Physik an der Universität München
- 1971-1972 Studium der Chemie an der Universität München;
Ablegung der Vordiplom-Prüfung (1974) und
Hauptdiplom-Prüfung (1977)
- 1977-1978 Durchführung der Diplomarbeit bei Prof. Nickl,
Institut für Anorganische Chemie der Universität
München
- 1978-1982 Durchführung der Doktorarbeit unter derselben
Leitung; daneben Tätigkeit als vollbeschäftigte
wissenschaftl. Hilfskraft; Gastaufenthalt bei
Prof. Fritz, Anorganisch-chemisches Institut der
Technischen Universität München
- Seit 1983 Chemiker in der BASF AG, Ludwigshafen/Rhein,
Abtl. ZKM - Polymerphysik, Festkörperphysik

Druck: „Studentenkopierservice“

Inh.: Erna Heinze, Plöck 54, 6900 Heidelberg, Tel.: 06221 / 13277

